

**Zur Reaktivität substituierter
(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom-Verbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
KLAUS UWE SCHÖNFELDER
aus Beelen in Westfalen

1989





Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Zur Reaktivität substituierter
(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom-Verbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
KLAUS UWE SCHÖNFELDER
aus Beelen in Westfalen

1989

Referent:

Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent:

Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung:

7. 2. 1989

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. P. W. Jolly
in der Zeit von Januar 1986 bis August 1988
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim an der Ruhr.

Dem Direktor des Institutes,
Herrn Prof. Dr. G. Wilke, meinem Doktorvater,
danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut
und für die großzügige Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. P. W. Jolly
danke ich für die Einführung in das Arbeitsgebiet,
die Betreuung der Arbeit, sowie für zahlreiche,
wertvolle Diskussionen

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften
danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen
und die wertvollen Hinweise bei der Interpretation
der Spektren und Analysen danke ich den Herren

Dr. D. Henneberg (Massenspektroskopie)

Prof. Dr. C. Krüger (Röntgenstrukturanalyse)

Dr. G. Schomburg (Gaschromatographie)

Dr. K. Seevogel (IR-Spektroskopie)

und ihren Mitarbeitern

Den Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe, besonders

Frau S. Holle, Herrn Dr. Th. Brock,

Herrn Chem.-Ing. A. Döhring und

Herrn Dipl.-Chem. U. Zakrzewski

möchte ich recht herzlich für die

ausgezeichnete Zusammenarbeit und das gute

Betriebsklima in den letzten Jahren danken.

Allen Institutsangehörigen,

die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben,

danke ich herzlich.

Meinen Eltern
in Anerkennung.

Für Andrea
in Dankbarkeit.

Rat

Schau in die Welt so vielgestaltig,
Sorgfältig, doch nicht sorgenfältig!

Eugen Roth



Inhalt

1	Einleitung	1
2	Diskussion der Ergebnisse	8
2.1	Zur Reaktivität von	
	(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (12)	11
2.1.1	Reaktionen mit Alkenen und Alkinen	11
2.1.2	Reaktionen mit Triorganophosphorverbindungen	16
2.2	Zur Reaktivität von	
	CpCr(PR ₃)(1,2,5,6- η -C ₆ H ₁₀)	20
2.2.1	Reaktionen mit Alkenen und Alkinen	21
2.3	Darstellung von (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)- bis(η^3 -allyl)chrom-Komplexen	38
2.4	Zur Reaktivität der (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)- bis(η^3 -allyl)chrom-Komplexe	42
2.4.1	Reaktionen mit Alkenen und Alkinen	43
2.5	Darstellung von	
	(η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (40)	49
2.6	Zur Reaktivität von	
	(η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (40)	50
2.6.1	Reaktionen mit Alkenen und Alkinen	51
2.6.2	Reaktionen von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (40) mit Triorganophosphorverbindungen	67
2.6.2.1	Reaktion von (η^5 -Indenyl)(1,2,5,6- η -C ₆ H ₁₀)(P(OMe) ₃)Cr mit Butadien-1,3	71
2.7	Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -2-methylallyl)chrom (51) und (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -2-methylallyl)chrom (54)	72

3	Zusammenfassung	75
4	Experimenteller Teil	80
4.1	Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen	80
4.1.1	Lösemittel	80
4.1.2	Metallorganika	80
4.1.3	Organische und anorganische Reagentien	80
4.2	Instrumentelle Analytik	81
4.2.1	Elementaranalysen	81
4.2.2	Massenspektroskopie	81
4.2.3	Infrarotspektroskopie	81
4.2.4	NMR-Spektroskopie	82
4.2.5	Kristallstrukturanalysen	82
4.3	Sonstige physikalische Messungen	82
4.3.1	Gaschromatogramme	82
4.3.2	Magnetische Waage	82
4.4	Beschreibung der Versuche	83
4.4.1	Darstellung der	
	(η^5 -Cyclopentadienyl)-Chromkomplexe	83
4.4.1.1	Di(μ -chloro)dichloro[bis(η^5 -cyclopentadienyl)]- dichrom (11)	83
4.4.1.2	(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (12)	84
4.4.1.3	Reaktion von (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (12) mit Butadien-1,3	84
4.4.1.4	Bis[μ -(1,2,3,6,7,8- η -octadiendiyl-1,6)]- bis(η^5 -cyclopentadienyl)dichrom (14)	85
4.4.1.5	Reaktion von (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (12) mit Ethin	86

4.4.1.6	(η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2,5,6- η -hexadien-1,5)- (trimethylphosphan)chrom (19a)	87
4.4.1.7	η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2,5,6- η -hexadien-1,5)- (trimethylphosphit)chrom (19b)	88
4.4.1.8	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[bis(μ -(1,2,5',6'- η)-hexadien-1,5))- bis(methyldiphenylphosphan)dichrom (20)	89
4.4.1.9	(η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2- η -hexadien-1,5)- (1,2-bis(dimethylphospano)ethan- <i>P,P'</i>)chrom (21)	90
4.4.1.10	(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -butadien)- (trimethylphosphan)chrom (22a)	92
4.4.1.11	(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -butadien)- (trimethylphosphit)chrom (22b)	92
4.4.1.12	(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -butadien-1,3)- (trimethylphosphan)chrom (22a)	93
4.4.1.13	(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -butadien-1,3)- (trimethylphosphit)chrom (22b)	94
4.4.1.14	(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -cyclohexadien-1,3)- (trimethylphosphit)chrom (24)	95
4.4.2	Di(μ -chloro)bis[bis(η^3 -allyl)]dichrom (29)	97
4.4.3	(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (12)	98
4.4.4	Darstellung der (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)- bis(η^3 -allyl)chrom-Komplexe	99
4.4.4.1	(η^5 -Methylcyclopentadienyl)- bis(η^3 -allyl)chrom (30)	99
4.4.4.2	(η^5 -tert.-Butylcyclopentadienyl)- bis(η^3 -allyl)chrom (31)	100

4.4.4.3	(η^5 -(2-Phenylisopropyl)cyclopentadienyl)- bis(η^3 -allyl)chrom (32)	102
4.4.4.4	(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)- bis(η^3 -allyl)chrom (33)	103
4.4.5	Reaktionen der (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)- bis(η^3 -allyl)chrom-Komplexe	104
4.4.5.1	(η^6 -Benzol)(η^5 -tert-butyl- cyclopentadienyl)chrom (36)	104
4.4.5.2	(η^6 -Hexamethylbenzol)(η^5 -methyl- cyclopentadienyl)chrom (37)	105
4.4.5.3	Bis[μ -(1,2,3,6,7,8- η -octadiendiyl-1,6)]- bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dichrom (38)	106
4.4.5.4	(η^7 -Cycloheptatrienyl)(η^5 -pentamethyl- cyclopentadienyl)chrom (39)	107
4.4.6	Darstellung der (η^5 -Indenyl)-Chromkomplexe	108
4.4.6.1	(η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (40)	108
4.4.6.2	Thermische Dimerisierung zu Bis[μ -(η^3 -allyl)]bis(η^5 -indenyl)dichrom (42)	109
4.4.6.3	Reaktion mit Ethen	110
4.4.6.4	Reaktion von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (40) mit Butadien-1,3	112
4.4.6.5	Reaktion von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (40) mit Ethin	113
4.4.6.6	Reaktion von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (40) mit Butin-2	113
4.4.6.7	Reaktion von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (40) mit Cyclohexadien-1,3	114

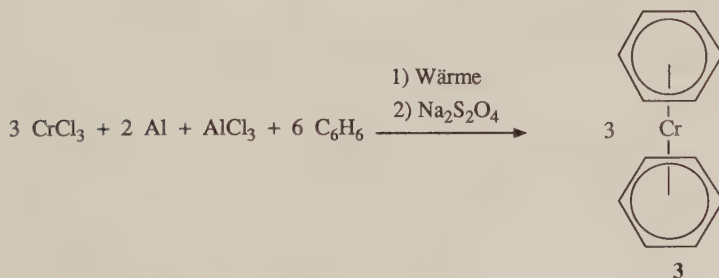
4.4.6.8	Reaktion von $(\eta^5\text{-Indenyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ (40) mit Cycloheptatrien-1,3,5	115
4.4.6.9	Reaktion von $(\eta^5\text{-Indenyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ (40) mit Cyclooctatetraen-1,3,5,7	117
4.4.6.10	$(\eta^5\text{-Indenyl})(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})\text{-}$ $(\text{trimethylphosphan})\text{chrom}$ (49a)	118
4.4.6.11	$(\eta^5\text{-Indenyl})(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})\text{-}$ $(\text{trimethylphosphit})\text{chrom}$ (49b)	119
4.4.6.12	$(\eta^5\text{-Indenyl})(\eta^4\text{-butadien})\text{-}$ $(\text{trimethylphosphan})\text{chrom}$ (50)	120
4.4.7	$\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{bis}[\text{bis}(\eta^3\text{-2-methyl-}$ $\text{allyl})]\text{dichrom}$ (53)	121
4.4.8.	$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-}$ $\text{bis}(\eta^3\text{-2-methylallyl})\text{chrom}$ (51)	122
4.4.9.	$(\eta^5\text{-Indenyl})\text{bis}(\eta^3\text{-2-methylallyl})\text{chrom}$ (54)	123
5	Literatur	125

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ber.	berechnet
Bu	Butyl
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphano)ethan
d	Tag
d.Th.	der Theorie
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
Fa.	Firma
Gef.	gefunden
h	Stunde
HV	Hochvakuum (10^{-4} mbar)
Ind	η^5 -Indenyl
IR	Infrarotspektroskopie
Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ÖV	Ölpumpenvakuum (10^{-2} mbar)
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
R	Organylrest
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran

Die Organo-Chromchemie hat ihren Anfang in der von F. Hein bereits 1919 untersuchten Umsetzung von CrCl_3 mit Phenylmagnesiumbromid [1]. Nach Hydrolyse des primären Reaktionsproduktes erhielt er eine orangefarbene, amorphe Substanz, die er "mit ziemlicher Sicherheit" als Pentaphenylchrombromid (Ph_5CrBr) identifizierte. Diese Reaktion geriet bis Anfang der 50^{er} Jahre in Vergessenheit, bis Zeiss et al. [2] das System erneut untersuchten. Zeiss konnte zeigen, daß in Ether zuerst ein Gemisch schwarzer, paramagnetischer $\text{Bis}(\eta^6\text{-aren})\text{chrom(I)}$ -Komplexe (z.B. **1**) gebildet wurde, das durch Hydrolyse unter Luftausschluß in $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^6\text{-biphenyl})\text{chrom}$ (**2**) neben wenig $\text{Bis}(\eta^6\text{-benzol})\text{chrom}$ (**3**) und $\text{Bis}(\eta^6\text{-biphenyl})\text{chrom}$ überführt wurde. Erfolgt die Umsetzung in THF, so erhält man rotes Tris(phenyl)chrom als THF-Addukt (**4**), das durch eine reduktive Kupplung zweier Phenylgruppen zu **1** weiterreagiert (Abb. 1) [3], [4]. Die σ -Koordination der Phenylreste an das Chromatom in **4** wurde röntgenographisch gesichert [5]. In Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis reagiert CrCl_3 mit sechs Äquivalenten Phenyllithium in Ether zu dem *at*-Komplex $[\text{Li}_3\text{Ph}_6\text{Cr}(\text{Et}_2\text{O})_3]$ [6], dessen σ -gebundene Phenylreste oktaedrisch um das Chromatom angeordnet sind [7].

$\text{Bis}(\eta^6\text{-aren})\text{chrom}$ -Komplexe werden zweckmäßigerweise durch die sogenannte Fischer-Hafner-Synthese hergestellt:



CrCl_3 wird unter reduzierenden Bedingungen ($\text{Al} / \text{AlCl}_3$) mit überschüssigem Benzol zu einem kationischen Chromkomplex umgesetzt, der mit alkalischer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung zu neutralem Bis(η^6 -benzol)chrom (3) reduziert wird [8]. Die Anwendung dieser Synthese ist allerdings auf Aromaten, die gegenüber AlCl_3 inert sind, begrenzt.

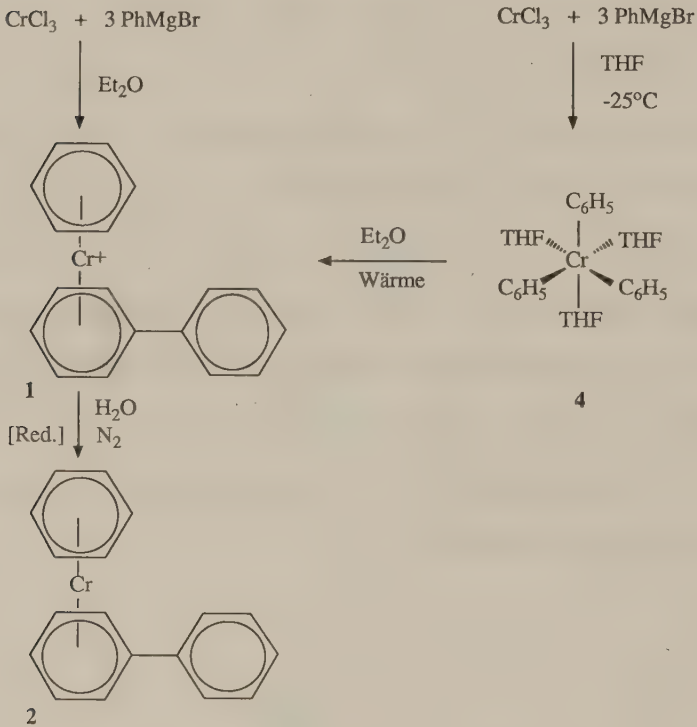
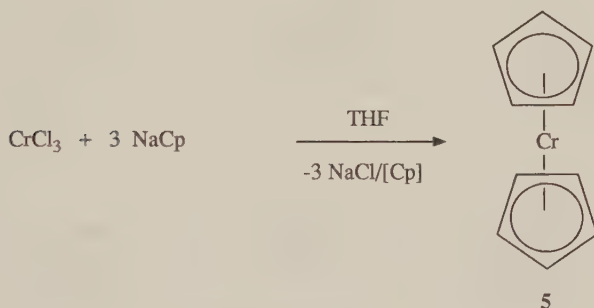


Abb. 1: Die Reaktion von CrCl_3 mit PhMgBr

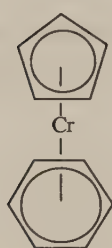
Die Entwicklung der Chemie der carbonylfreien Organochrom-Verbindungen erhielt neue Impulse durch die Entdeckung eines Chromkomplexes, der dem Ferrocen strukturanalog ist. E.O. Fischer fand 1953, daß thermischer Abbau von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_5\text{H}_5)_3$ im Hochvakuum zu Chromocen (Cp_2Cr) (**5**) führt [9]. F.A. Cotton und G. Wilkinson gelang es 1954, die Darstellung von **5** zu verbessern, indem sie CrCl_3 mit NaCp in THF umsetzten [10].



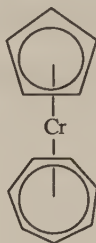
Im Gegensatz zum diamagnetischen und inerten Ferrocen ist das rotviolette Chromocen (**5**) paramagnetisch und an der Luft selbstentzündlich.

Gemischte Sandwich-Verbindungen, die neben einem Cp-Liganden ein zweites Ringsystem enthalten, sind ebenfalls bekannt: $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{chrom}$ (**6**) wurde 1958 durch Reaktion von CrCl_3 mit einem Gemisch aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ und PhMgBr in THF dargestellt [11]. Die Synthese von $(\eta^7\text{-Cycloheptatrienyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-chrom}$ (**7**) gelang durch Reaktion von **6** mit Cycloheptatrien-1,3,5 und AlCl_3 unter Dehydrogenierung des Siebenrings [12], $(\eta^6\text{-Cyclooctatetraen})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-chrom}$ (**8**) wurde aus $\text{CpCrCl}_2(\text{THF})$ und iso-Propylmagnesiumbromid in Gegenwart von Cyclooctatetraen erhalten. Eine die Edelgasschale überschreitende Elektronenkonfiguration wird bei **8** nicht beobachtet [13]; nur drei der vier

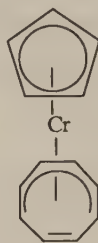
Doppelbindungen des C_8H_8 -Liganden treten mit dem Metallatom in Wechselwirkung.



6

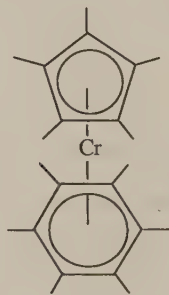
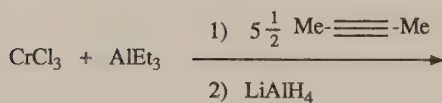


7



8

Erwähnt werden sollte auch der permethylierte Komplex $(\eta^6\text{-Hexamethylbenzol})\text{-}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{chrom}$ (9), der durch Reduktion von $CrCl_3$ mit $AlEt_3$ in Gegenwart von Butin-2 entsteht, wobei eine *Dichotomie* einer C-C-Dreifachbindung stattgefunden haben muß [14].

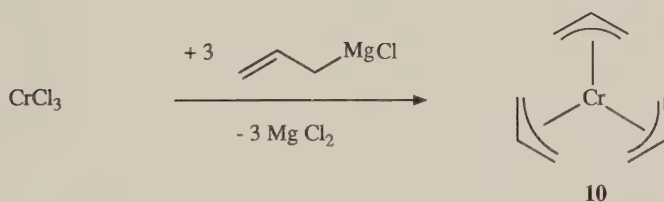


9

Chromocen hat bei einem von Union Carbide entwickelten Verfahren zur heterogen-katalytischen Polymerisation von Ethylen kommerzielle Bedeutung erlangt:

Der Komplex wird auf einen Träger (z.B. Kieselgel) gebracht, wo er mit Oberflächen-Silanolgruppen unter Abspaltung eines Cyclopentadien-Moleküls reagiert. Der zweite Cyclopentadienylligand reagiert nicht, so daß vermutlich ein trägerfixiertes Cyclopentadienyl-Chrom-Hydrid als aktive Species entsteht [15], [16]. Etwa 40% der Weltproduktion an *high-density*-Polyethylen werden durch Chrom-Katalysatoren dieser Art erzeugt [17]. Die Katalyse verläuft zwar in heterogener Phase, hat aber den Vorteil, halogen- und hauptgruppenmetallfrei zu sein, was eine positive Wirkung auf die Isolatoreigenschaften und Lichtbeständigkeit des Polymeren hat.

In den 60^{er} Jahren entdeckten G. Wilke et al., daß Übergangsmetallatome allein von η^3 -Allylliganden stabilisiert werden können und dabei definierte, kristalline Verbindungen bilden [18], [19]. Eine Reihe von homoleptischen Übergangsmetall-allyl-Komplexen wurde synthetisiert, darunter Tris(η^3 -allyl)chrom (**10**), das von W. Oberkirch als thermolabile, bei Luftkontakt spontan entzündliche, paramagnetische Verbindung durch die Umsetzung von CrCl_3 mit Allylmagnesiumchlorid hergestellt wurde [20].



Während das elektronisch ungesättigte **10** (15 Valenz-Elektronen) einen hochaktiven Homogen-Katalysator zur Polymerisation von Ethylen unter Normaldruck und bei Raumtemperatur darstellt [19], [21], sind die weniger ungesättigten Verbindungen **5**, **6** und **3** nur unter zunehmend drastischeren Bedingungen aktiv (Abb. 2). Zum Beispiel

wird unter homogenkatalytischen Bedingungen Ethylen in Gegenwart des 18-Valenzelektronenkomplexes **3** erst bei 250°C polymerisiert [22]. Vermutlich sind die cyclischen π -Liganden dieser Verbindungen so fest am Chrom gebunden, daß hohe Temperaturen aufgewendet werden müssen, um diese abzuspalten, während die acyclischen, kinetisch labilen Allyl-Liganden leicht verdrängt werden können, so daß freie Koordinationsstellen am Metall zurückbleiben.

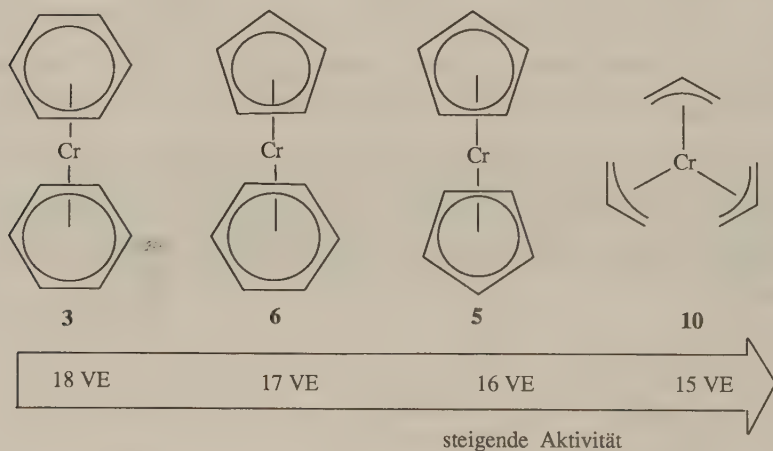
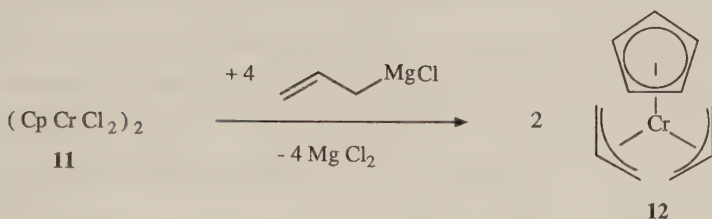
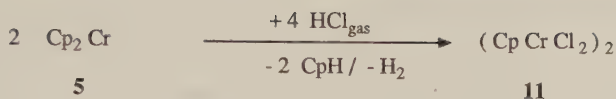


Abb. 2: Aktivität als Funktion steigender Destabilisierung

In letzter Zeit ist es in unserem Arbeitskreis gelungen, Komplexe, die sowohl η^5 -C₅H₅- als auch η^3 -C₃H₅-Liganden enthalten, herzustellen: Ausgehend von Chromocen führt die Umsetzung mit wasserfreiem HCl-Gas zu raumtemperaturstabilem Di(μ -chloro)-dichloro[bis(η^5 -cyclopentadienyl)]dichrom (**11**) [23], das mit Allylmagnesiumchlorid in Ether bei -50°C zu (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**12**) weiterreagiert [24].

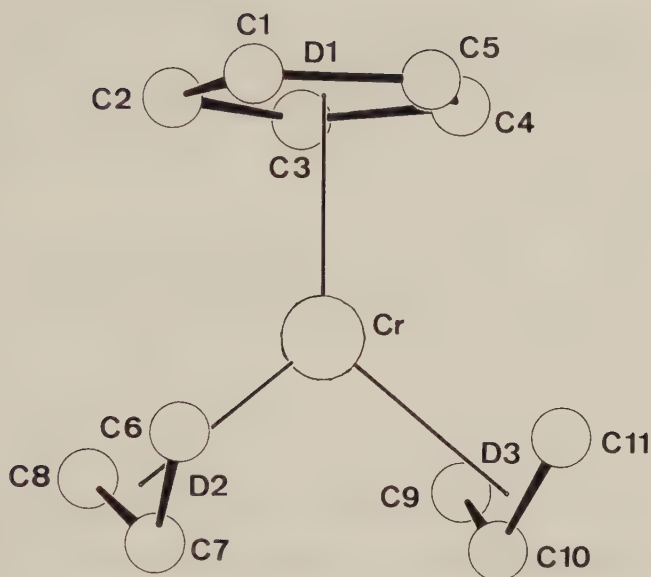


12 wurde auch auf seine katalytische Aktivität bei der Polymerisation von Ethylen untersucht und zeigte in homogener Phase (bei Raumtemperatur und 60 bar) eine hohe Aktivität. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß die Allylgruppen leicht zu verdrängen sind und **12** daher als Vorstufe für einen CpCr-Rumpfkomples - der sowohl wegen seines elektronischen (11 VE) als auch koordinativ ungesättigten Charakters hochreaktiv sein sollte - angesehen werden kann.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, die chemische Reaktivität von **12** zu studieren, wobei durch die Einführung von Substituenten am Cyclopentadienyl- oder Allyl-Liganden neue, reaktive Organochromkomplexe dargestellt werden sollten, die auf ihre Eignung als Katalysator-Vorstufen oder als Edukt zur Darstellung weiterer, carbonylfreier Organo-Chromkomplexe untersucht werden sollten.

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Chromkomplexe sind in der Mehrzahl paramagnetisch und konnten daher nicht durch Kernresonanzspektroskopie charakterisiert werden. Die vorgeschlagenen Strukturen stützen sich auf die Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden: Elementaranalyse, IR-Spektroskopie, Massenspektroskopie, Gaschromatographie, magnetische Waage, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung und chemische Abbaureaktionen. Von Komplexen, bei denen es gelang, Einkristalle ausreichender Qualität zu züchten, ist die Kristallstruktur röntgenographisch bestimmt worden.

(η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**12**) wurde durch Reaktion von (CpCrCl_2)₂ (**11**) mit Allylmagnesiumchlorid in Ether bei -50°C dargestellt. Wird die extraktive Aufarbeitung mit Pentan unter schonenden Bedingungen (-30°C) durchgeführt, erhält man **12** in 70% Ausbeute in Form orangeroter, paramagnetischer, luftempfindlicher Kristalle. Die Kristallstruktur von **12** wurde röntgenographisch untersucht (Abb. 3) und zeigt das Vorliegen eines η^5 -koordinierten Cyclopentadienyl-Liganden und zweier η^3 -koordinierter Allylgruppen [24]. Die drei organischen Liganden sind quasi trigonal-planar um das Chromatom angeordnet, wobei die beiden Allylgruppen eine "cis"-Anordnung annehmen. Die Ebenen, die durch die beiden Allylgruppen gebildet werden, nehmen einen Winkel von ca. 103° zueinander ein, der dazu führt, daß die beiden meso-Wasserstoffatome der Allylliganden nur $2.05 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind.



Bindungslängen [Å]

Winkel [grd]

Cr-D1 1.903

D1-Cr-D2 129.9

Cr-D2 1.908

D1-Cr-D3 127.2

Cr-D3 1.908

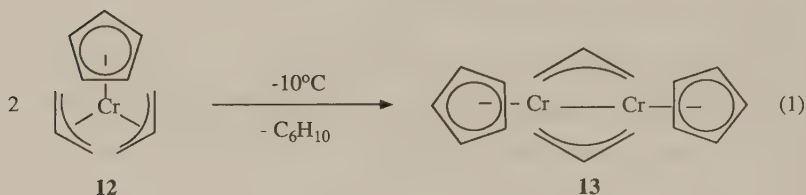
D2-Cr-D3 102.9

C6-C7 1.407(3)

C7-C8 1.408(3)

Abb. 3: Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ (**12**) mit ausgewählten Strukturparametern [24]

Läßt man eine Lösung von **12** auf -10°C erwärmen, so erfolgt unter Freisetzung von Hexadien-1,5 Dimerisierung zu dunkelbraunem, paramagnetischen Bis[μ -(η^3 -allyl)]-bis(η^5 -cyclopentadienyl)]dichrom (**13**) (Gl.1).



13 wurde schon von J. H. Teuben durch Reaktion von **11** mit Allylmagnesiumchlorid in THF bei Raumtemperatur, statt bei -50°C , isoliert, wobei vermutlich intermediär **12** gebildet wurde [24]. **13** ist luftempfindlich und zersetzt sich bei 90°C . Das Massen-Spektrum weist neben dem Molekularpeak bei 316 (5%) weitere Peaks wie $\text{CpCrC}_3\text{H}_5^+$ (30%), Cp_2Cr_2^+ (15%), Cp_2Cr^+ (80%), $\text{CpCrC}_3\text{H}_5^+$ (100%), CpCr^+ (60%), Cr^+ (50%) und C_3H_5^+ (20%) auf, die durch Abbaureaktionen entstehen. Da von **13** keine Kristalle ausreichender Qualität erhalten werden konnten, war bisher eine Röntgenstrukturanalyse nicht durchführbar, und somit bleibt die genaue Struktur von **13** unbekannt. Dagegen konnte die Kristallstruktur eines analogen, binuklearen Indenylchromallyl-Komplexes bestimmt werden (siehe Kap. 2.6.1, Abb. 13).

Aufgrund der Thermolabilität von **12** muß dieser Komplex daher sowohl in Lösung als auch als Feststoff bei Temperaturen unterhalb von -40°C gehalten werden. Die weiteren Reaktionen mit ungesättigten organischen Verbindungen oder Nukleophilen wurden zweckmäßigerweise bei Temperaturen von -20° bis 0°C durchgeführt.

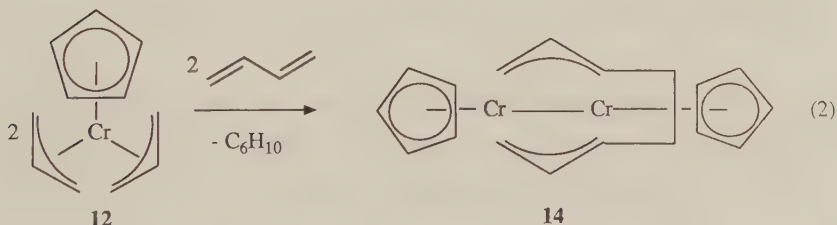
2.1 Zur Reaktivität von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ (**12**)

12 kann als Quelle für ein hochreaktives CpCr-Fragment angesehen werden. Um dieses Modellvorstellung zu überprüfen, wurden Reaktionen mit Alkenen, Alkinen und P-Donor-Liganden untersucht.

2.1.1 Reaktionen mit Alkenen und Alkinen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist **12** ein aktiver Katalysator zur Polymerisation von Ethen, jedoch ist die Lebensdauer des Katalysators durch Dimerisation zu **13** beschränkt. Stöchiometrische Reaktionen finden mit Butadien oder Ethin unter vollständiger Verdrängung der Allylliganden statt.

Butadien-1,3 reagiert mit **12** bei -5°C unter Freisetzung von Hexadien-1,5 zu einer dunkelbraunen, diamagnetischen Verbindung, deren elementaranalytische Daten der Zusammensetzung $[\text{CpCr}(\text{C}_4\text{H}_6)]_n$ entsprechen (Gl. 2).



Diese Verbindung kann auf einfachere Weise durch die Umsetzung von $(\text{CpCrCl}_2)_2$ (**11**) mit Magnesiumbutadien hergestellt werden (Abb. 4): Aus dem Reaktionsgemisch - eine

rotbraune Suspension - wird durch Filtration und Umkristallisation aus Pentan die Verbindung in einer Ausbeute von ca. 60% isoliert. Obwohl die entstandene Verbindung raumtemperaturstabil ist, muß die Reduktion bei -78°C durchgeführt werden, da bei RT bevorzugt Chromocen gebildet wird.

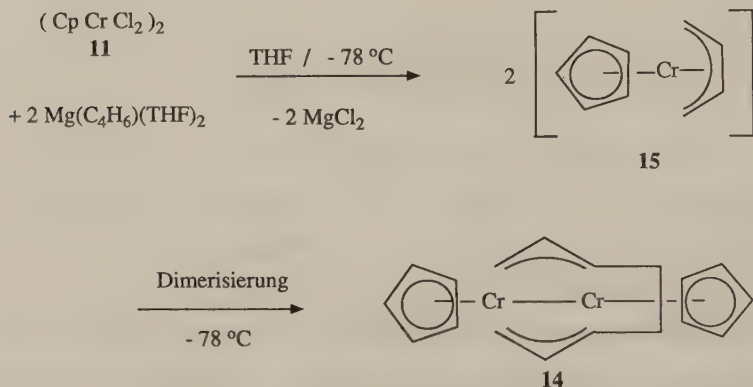


Abb. 4: Reaktion von $(\text{CpCrCl}_2)_2$ (**11**) mit Magnesiumbutadien $(\text{THF})_2$

Im IR-Spektrum dieser Verbindung beobachtet man neben Banden, die dem Cp-Liganden zugeordnet werden, weitere, die auf eine Allylgruppierung (3030 , 1440 und 785 cm^{-1}) und auf eine $(\text{sp}^3\text{-CH}_2)$ -Gruppe ($2960\text{-}2820 \text{ cm}^{-1}$) hinweisen. Im Massenspektrum wird ein Molekularpeak ($m/e=342$) gefunden, der eine Formulierung als $[\text{CpCr}(\text{C}_4\text{H}_6)]_2$ unterstützt. Der weitere Abbau des Moleküls erfolgt durch sukzessive Abspaltung von C_4H_8 -, C_8H_{12} - und Cp-Fragmenten.

Der Diamagnetismus von **14** weist auf eine (Cr-Cr)-Wechselwirkung hin und machte die

Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums (d_8 -THF, 400 MHz, -80°C) möglich. Das Auftreten zweier breiter Signale bei 5.31 und 5.25 ppm für die H-Atome der Cp-Liganden läßt sich nur durch die Annahme einer asymmetrischen, binuklearen Struktur erklären und legt die Vermutung nah, daß sich zwei Butadien-Moleküle zu einer achtgliedrigen Kette verknüpft haben, die als eine μ -1,2,3,6,7,8- η -Octadiendiylgruppe an einem Cp_2Cr_2 -Fragment gebunden sein könnte.

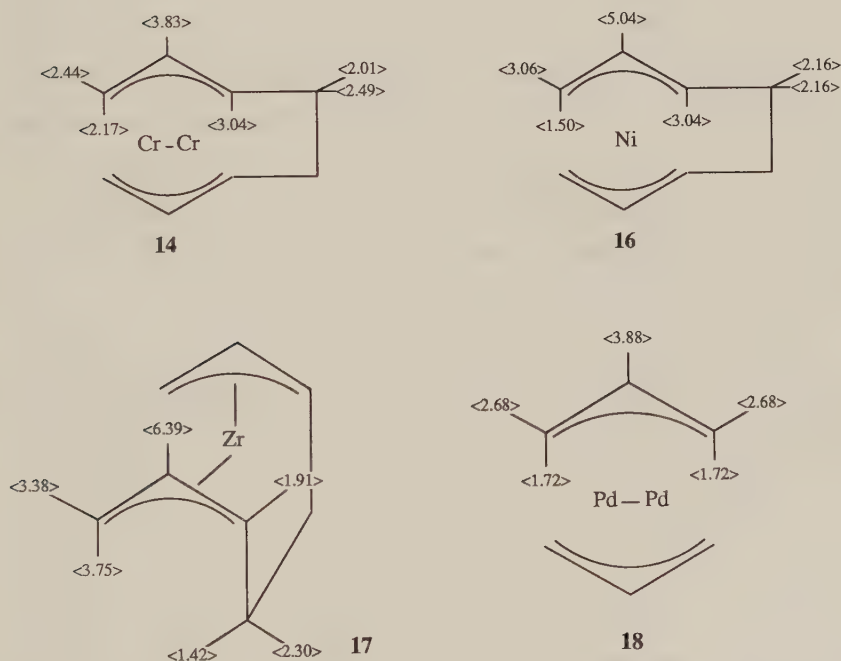


Abb. 5: Chemische Verschiebungen der η^3 -Allylgruppen von 14, 16, 17 und 18; der Übersicht halber sind die Koliganden nicht aufgeführt.

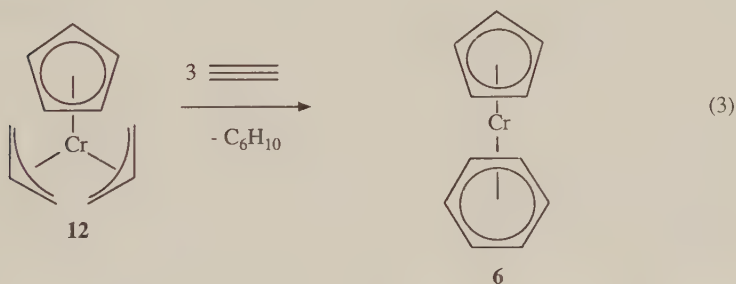
Die Verknüpfung zweier Butadien-Moleküle zu C_8H_{12} -Ketten in definierten Übergangsmetallkomplexen ist erstmals beim Nickel [26], etwas später auch bei Komplexen des Zirkons [27], [28] und des Hafniums [29] beobachtet und eingehend studiert worden. Durch Substitution der Allylgruppierung in *syn*- oder *anti*-Position an C3 bzw. C6 existieren zwei isomere Strukturen. Während in (1,2,3,6,7,8- η -Octadiendiyl)-(triphenylphosphan)nickel (**16**) [30] die Allylgruppierung der Octadiendiyl-Kette in *syn*-Position substituiert ist, weist (η^8 -Cyclooctatetraen-1,3,5,7)(1,2,3,6,7,8- η -Octadiendiyl)zirkon (**17**) eine Substitution in *anti*-Position auf, wobei die *meso*-Kohlenstoffatome der Allylgruppierungen offenbar zum C_8H_8 -Liganden zeigen. Abb. 5 zeigt charakteristische chemische Verschiebungen verschiedener, mit dem Chromkomplex **14** in struktureller Verwandtschaft stehender, diamagnetischer Metall-Komplexe von Nickel, Zirkon und vom binuklearen Bis[μ -(η^3 -allyl)]bis(trimethylphosphan)dipalladium (**18**) [31]. Die Annahme einer *syn*-Substitution der Octadiendiyl-Kette im Chromkomplex **14** wird durch einen Vergleich der 1H -NMR-Daten wahrscheinlich. Bemerkenswert ist die deutliche Hochfeldverschiebung der Allyl-Protonen in **14**, die durch die Wechselwirkung der Allyl-Gruppierung mit zwei Metallatomen hervorgerufen wird.

Zusammenfassend deuten die Befunde aus den 1H -NMR-, IR- und Massen-Spektren darauf hin, daß zwei Butadien-Moleküle zu einer Octadiendiyl-Kette dimerisiert sind, die mit zwei Allylgruppierungen zwei Chromatome überbrücken und einen Komplex bilden, der als Bis[μ -(1,2,3,6,7,8- η -octadiendiyl-1,6)]-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dichrom (**14**) formuliert werden kann.

16 und **17** gelten als Zwischenstufen in der metallkatalysierten Butadien-oligomerisation, wobei man bei Verwendung von Nickel als Katalysator zu cyclischen Oligomeren [26] und von Zirkon unter Druck und bei 70°C zu Octatrien-1,3,6 gelangt [28]. Vergleichende Versuche zeigten, daß selbst unter diesen Bedingungen der Chromkomplex **14** gegenüber Butadien praktisch inaktiv war.

Die Bildung von **14** aus **11** und Magnesiumbutadien verläuft vermutlich über die mononukleare Zwischenstufe **15**, die in gewisser Analogie zu **12** steht, das aus **11** und Allylmagnesiumchlorid erhältlich ist. Die Isolierung von **15** ist mir jedoch auch durch Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen nicht gelungen.

Ethin reagiert mit **12** in Ether bei -10°C unter Freisetzung von Hexadien-1,5 und Cyclotrimerisierung zu orangem, luftempfindlichen $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-chrom}$ (**6**), das durch Sublimation (70°C , 10^{-4}mbar) in einer Ausbeute von 60% in Reinsubstanz darstellbar ist (Gl. 3). **6** wurde bereits früher von E.O. Fischer et al. in Ausbeuten von ca. 20% durch Reaktion von CrCl_3 mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ und PhMgBr in THF hergestellt [11, 32].



2.1.2

Reaktionen mit Triorganophosphorverbindungen

Es ist bekannt, daß unter dem Einfluß von Donor-Liganden zwei metallgebundene Allylgruppen unter reduktiver Kupplung zu Hexadien-1,5 reagieren können. So reagiert zum Beispiel Bis(η^3 -allyl)nickel mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ zu (1,2,5,6- η -Hexadien-1,5)-(tricyclohexylphosphan)nickel [33].

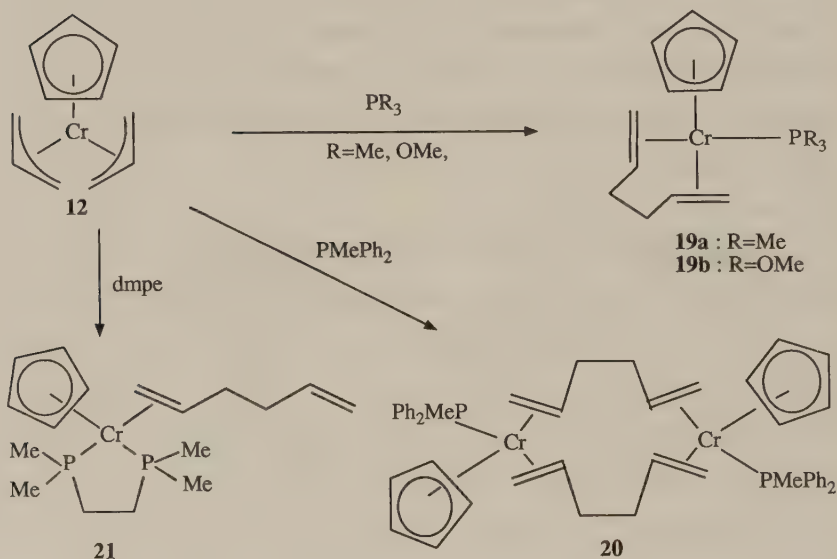


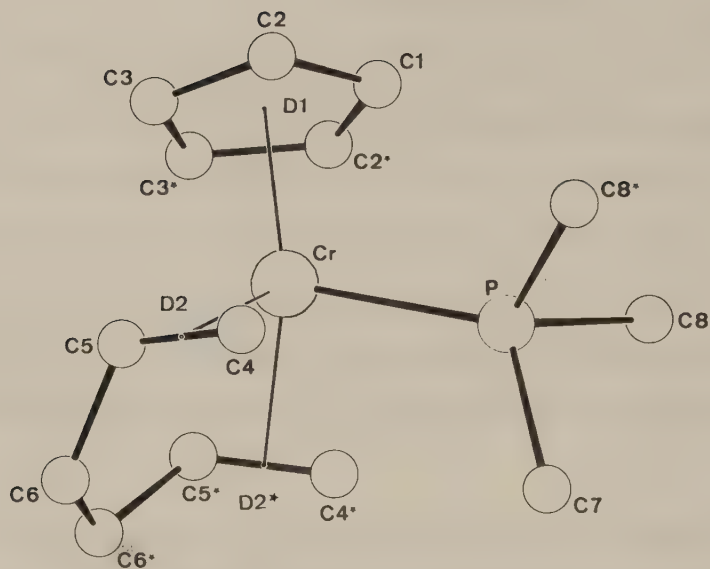
Abb. 6: Reaktionen von **12** mit Triorganophosphorverbindungen

12 reagiert mit Triorganophosphorverbindungen auf ähnliche Weise zu stabilen (Hexadien-1,5)-Chromkomplexen (Abb. 6). Einzählige Donorliganden wie PMe_3 oder $\text{P}(\text{OMe})_3$ reagieren innerhalb von ca. zwei h in Et_2O bei -10°C zu dunkelgrünen,

raumtemperaturstabilen Verbindungen, die als $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-}(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})(\text{trimethylphosphan})\text{chrom}$ (**19a**) und $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-}(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})(\text{trimethylphosphit})\text{chrom}$ (**19b**) identifiziert wurden. Die Massenspektren von **19a** und **19b** zeigen die gleichen Abspaltungsmuster: Neben dem Molekularpeak werden $\text{CpCr}(\text{PR}_3)^+$ - und CpCr^+ -Fragmente registriert. Im IR-Spektrum erkennt man neben Banden, die dem $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ - und dem PR_3 -Liganden zugeordnet werden, charakteristische Banden bei $2920\text{-}2940\text{ cm}^{-1}$ für die $(\text{sp}^3\text{-CH}_2)$ -Gruppen des Hexadien-Moleküls.

Von **19a** ist früher eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt worden, aus dem die $(1,2,5,6\text{-}\eta)$ -Koordination des Hexadien-Moleküls hervorgeht (Abb. 7). Anzumerken ist, daß die Bindung C6-C6^* durch thermische Bewegung bzw. durch Fehlordnung künstlich verkürzt erscheint.

Phosphane wie $\text{P}(\text{iso-Pr})_3$, $\text{P}(\text{n-Bu})_3$, $\text{P}(\text{tert-Bu})_3$ oder $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ reagieren mit **12** auf ähnliche Weise, jedoch verläuft die Umsetzung mit steigender Größe des Liganden immer langsamer. Die gebildeten, grünen, paramagnetischen Addukte lassen sich mit steigendem Molekulargewicht zunehmend schlechter charakterisieren, so war z. B. in allen Addukten im Massenspektrum wegen ungenügender Flüchtigkeit der Substanz lediglich das Phosphan nachweisbar. Weitere Untersuchungen wurden dadurch erschwert, daß die Verbindungen nicht kristallisierten.



Bindungslängen [Å]

Cr-D1 1.900(8)

Cr-D2 2.047(9)

Cr-P 2.316(2)

C4-C5 1.370(7)

C5-C6 1.470(7)

C6-C6* 1.277(9)

Winkel [grad]

D1-Cr-P 113.5(2)

D2-Cr-P 97.1(2)

D2-Cr-D2* 99.5(2)

C4-C5-C6 122.3(5)

Abb. 7: Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})\text{-(trimethylphosphan)chrom}$ (**19a**) mit ausgewählten Strukturparametern [24]

Glatt verläuft dagegen die Umsetzung von **12** mit dem relativ sperrigen Methyl-diphenylphosphan in Ether bei -10°C . Nach Umkristallisation aus Pentan lassen sich zitronengelbe, raumtemperaturstabile, nadelförmig-verwachsene Kristallite isolieren. Die Elementaranalyse weist auf eine Verbindung mit einem 1:1-Verhältnis von Chrom zu Phosphor hin. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gef. MW: 782) spricht für die Formulierung als $[\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{PMePh}_2]_2$ (**20**) (Ber. MW 798.9). Der Paramagnetismus ($\mu_B = 2.7$ BM) deutet auf zwei ungepaarte Elektronen hin und schließt damit eine (Cr-Cr)-Wechselwirkung aus. Bei der massenspektroskopischen Untersuchung konnte auch durch chemische Ionisationsverfahren (Reaktandgas: NH_3) aufgrund der hohen Masse und damit verbundenen geringen Flüchtigkeit kein Molekularpeak beobachtet werden. Jedoch wiesen die beobachteten Fragmente auf das Vorliegen einer Verbindung mit dem Strukturmerkmal einer CpCrPMePh_2 -Einheit hin. Vermutlich werden die beiden Chromatome durch Hexadien-Moleküle, die als zweizählige Liganden fungieren können, verbrückt und die Verbindung kann demnach als Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[bis(μ -(1,2,5',6'- η)hexadien-1,5)]bis(methyl-diphenylphosphan)-dichrom (**20**) formuliert werden.

Bemerkenswert ist, daß keiner der hier beschriebenen Hexadien-Chromkomplexe mit weiteren PR_3 -Liganden unter Verdrängung des Diens reagiert, selbst der Einsatz eines großen Überschusses an Ligand und längeres Erhitzen in Toluol führte nicht zur Substitution des Hexadien-Moleküls. Daraufhin habe ich das Verhalten von **12** gegenüber dem zweizähligen Liganden 1,2-Bis(dimethylphosphano)ethan (dmpe) untersucht.

Tropft man dmpe zu einer Lösung von (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**12**) in Ether bei -10°C im Molverhältnis 1:1, so tritt nach einigen Minuten ein Farbwechsel von Orange nach Braun auf. Aus der Lösung läßt sich ein dunkelbrauner, raumtemperaturstabiler Feststoff isolieren, der aus Pentan umkristallisiert werden kann und bei -78°C in nadelförmigen Kristallen anfällt. Die magnetische Suszeptibilität ($\mu_B = 1.8$

BM) entspricht einem ungepaarten Elektron und die Elementaranalyse deutet auf die Bildung eines Adduktkomplexes hin. Im Massenspektrum wird ein Molekularpeak schwacher Intensität (1%) bei $m/e=349$ beobachtet, die Intensitäten der Fragmente, die durch sukzessive Abbaureaktionen entstehen, wie $\text{CpCr}(\text{dmpe})^+$, C_5H_7^+ , Cr^+ und C_3H_5^+ sind wesentlich stärker. Eine Bande im IR-Spektrum bei 1635 cm^{-1} , die einer unkomplexierten Doppelbindung zugeordnet wird, deutet auf die Verdrängung einer Hexadien-Doppelbindung vom Metall durch das zweite Phosphoratom hin und stützt die Formulierung als $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1,2\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})(1,2\text{-bis(dimethylphosphano)ethan-}P, P')\text{chrom (21)}$.

2.2 Zur Reaktivität von $\text{CpCr}(\text{PR}_3)(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_{10})$

Im Vergleich zu **12** sind die PR_3 -Adduktkomplexe (**19-21**) wesentlich stabiler. Obgleich der Hexadien-Ligand durch Einsatz von überschüssigem PR_3 nicht verdrängt werden konnte, zeigten Hinweise aus dem Massenspektrum, daß die Dekomplexierung des Hexadien-Liganden möglich ist. Dies führte zu der Annahme, daß Komplexe diesen Typs als Quelle für $\text{CpCr}(\text{PR}_3)$ -Fragmente gelten können, da Hexadien auch bei chemischen Reaktionen mit reaktiven Molekülen verdrängbar sein sollte. Das Fragment ist sowohl koordinativ als auch elektronisch ungesättigt (13 VE, zwei freie Koordinationsstellen), was eine Anwendung in der Katalyse denkbar machte.

2.2.1 Reaktionen mit Alkenen und Alkinen

In der Praxis zeigten **19a** und **19b** gegenüber Ethen und Butadien unter katalytischen Versuchsbedingungen nur geringe Aktivität. **19a** wurde in Toluol 70 h im Autoklav bei 80°C mit Ethen bei einem Druck von 15 bar umgesetzt. Unter Zersetzung bildeten sich in geringen Mengen Oligomere des Ethens (0.4% Buten, 0.46% Hexen, 0.01% Cyclododecatrien), Polymere wurden nicht beobachtet. **19b** wurde in Toluol 18 h im Autoklav bei 70°C mit Butadien-1,3 umgesetzt, wobei kein Polybutadien entstand, sondern lediglich geringe Mengen an Vinylcyclohexen (2.9%). Gegen Butin-1 (80°C, 5 bar, Toluol) zeigt **19b** keine Aktivität.

Obwohl die katalytischen Ansätze fehlschlagen, waren stöchiometrische Umsetzungen von **19a** und **19b** mit 1,3-Dienen erfolgreich. Eine grüne Lösung von **19a** in Ether wurde bei 0°C mit einem 10-fachen Überschuß Butadien-1,3 versetzt, wobei nach mehrstündigem Rühren die Farbe nach Orange wechselte. Aus der Lösung konnte ein roter Feststoff isoliert werden, der nach Umkristallisation aus Pentan bei -78°C in Form rubinroter Nadeln von bemerkenswerter thermischer Stabilität (Zersetzungstemperatur ca. 120°C) anfiel (Abb. 8). Im Massenspektrum beobachtet man einen Molekularpeak ($m/e=247$, 1%), der $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-butadien})(\text{trimethylphosphan})\text{chrom}$ (**22a**) zugeordnet werden kann. Weitere peaks entsprechen den Fragmenten $\text{CpCr}(\text{PR}_3)^+$ (5%), $\text{CpCr}(\text{C}_4\text{H}_6)^+$ (40%), CpCr^+ (100%), PMe_3^+ (20%) und Cr^+ (60%), wobei auffällt, daß - gemessen an den Intensitäten - bevorzugt der Phosphan- und nicht der C_4H_6 -Ligand abgespalten wird. Die Absorptionsbande für die koordinierten Doppelbindungen erscheint im IR-Spektrum bei 1445 cm^{-1} . Mit **19b** ist unter gleichen Versuchsbedingungen $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-butadien})(\text{trimethylphosphit})\text{chrom}$ (**22b**) erhältlich, dessen IR- und Massen-Spektren ähnliche Muster aufweisen (siehe Experimenteller Teil).

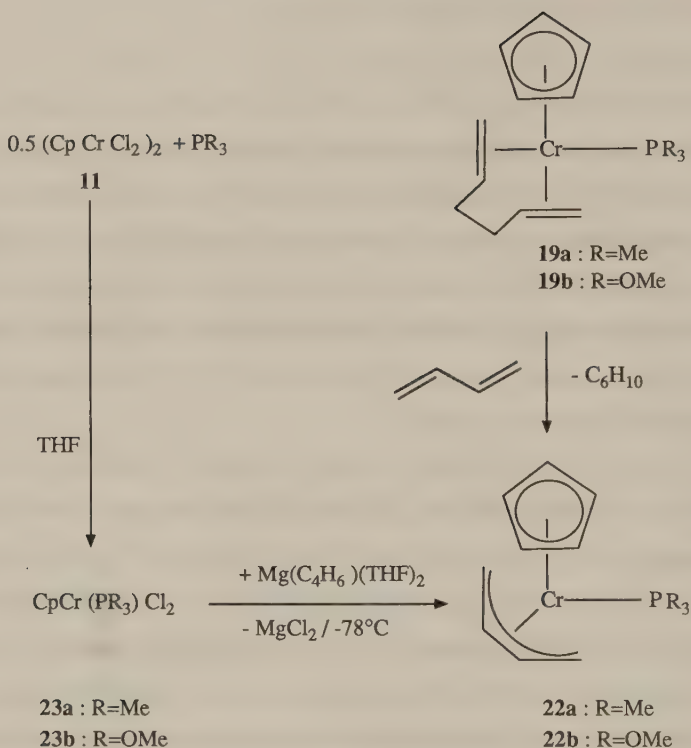


Abb. 8: Darstellung von $\text{CpCr}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{PR}_3$ (**22a**, **22b**)

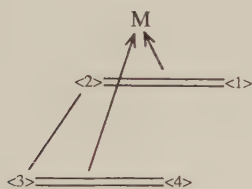
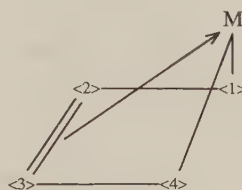
Im Laufe der Arbeit entwickelte ich eine verbesserte Darstellung von **22a** und **22b** durch eine Dreikomponenten-Eintopfreaktion zwischen $(\text{CpCrCl}_2)_2$, PMe_3 bzw. P(OMe)_3 und Magnesiumbutadien. Durch vorherige Koordination von PMe_3 bzw. P(OMe)_3 an $(\text{CpCrCl}_2)_2$ (**11**) erhält man mononukleares Dichloro(η^5 -cylopentadienyl)-(trimethylphosphan)chrom (**23a**), bzw. Dichloro(η^5 -cylopentadienyl)-(trimethylphosphit)chrom (**23b**). Durch anschließende Reaktion mit Magnesiumbutadien(THF)₂ läßt

sich die in Kap. 2.1.1 (Abb. 4) bereits erwähnte Zwischenstufe **15** als Phosphan- bzw. Phosphit-Addukt **22a** bzw. **22b** abfangen (Abb. 8).

Die Kristallstruktur von **22a** wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 9). Der Cyclopentadienylligand ist planar und η^5 -gebunden. Das Butadien-Molekül ist an das Metall in cis-Konfiguration symmetrisch *tetrahapto*-koordiniert, wobei die Bindungslängen vom Metallatom zu den internen Kohlenstoff-Atomen C2 und C3 ca. 0.08 Å kürzer sind als zu den terminalen Kohlenstoff-Atomen C1 und C4. Die Komplexierung des Butadien-Moleküls führt zu einem weitgehenden Bindungslängenausgleich innerhalb des Diens, die als Folge der Erweiterung der (C-C)-Doppelbindung von 1.34 Å bzw. Verkürzung der (C-C)-Einfachbindung von 1.48 Å in freiem Butadien-1,3 [34] auf etwa 1.40 Å in **22a** angesehen werden kann.

Bindungslängen [Å]		Winkel [grd]	
Cr-D1	1.994	D1-Cr-D2	63.6
Cr-D2	1.997	D2-Cr-D3	130.9
Cr-D3	1.843	D2-Cr-P	105.3
Cr-P	2.326(1)	D3-Cr-P	112.9
C1-C2	1.408(4)	C1-C2-C3	120.2(3)
C2-C3	1.402(5)	C2-C3-C4	119.8(2)
C3-C4	1.393(4)	C4-Cr-C1	81.1(1)
Cr-C1	2.156(3)	C2-Cr-C3	39.5(1)
Cr-C2	2.073(3)	C10-P-Cr	118.1(1)
Cr-C3	2.075(2)	C11-P-Cr	120.1(1)
Cr-C4	2.155(2)	C12-P-Cr	115.7(1)
P-C12	1.833(3)	Cr-C1-C2	67.4(2)

Zwei extreme, formale Darstellungen der η^4 -Komplexierung eines Butadien-1,3-Moleküls an ein Metallatom sind denkbar. Struktur A zeigt zwei mehr oder weniger unabhängige Monoolefin-Metall-Wechselwirkungen.

**A****B**

B repräsentiert einen Metallacyclopenten-Komplex mit σ -Bindungen der Kohlenstoffatome C1 und C4 zum Metall, verbunden mit einer Monoolefin-Metall-Wechselwirkung mit C2 und C3. Struktur **B** impliziert, daß die Bindungen C1-C2 und C3-C4 länger als C2-C3 sein sollten. Im allgemeinen werden Hinweise auf einen Beitrag der Struktur **B** bei den "frühen", elektronenarmen d-Metallen gefunden, während **A** bevorzugt bei "späten" d-Metallen auftritt. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht ausgewählter Butadien-Komplexe. Betrachtet man die M-C1- bzw. M-C2- und die C1-C2 bzw. C2-C3-Bindungslängen, so lassen sich die Komplexe in zwei Klassen unterteilen: Komplexe mit $M-C2 > M-C1$ und $C1-C2 > C2-C3$ (hier: Zr- und Hf-Verbindungen), sowie Komplexe mit annähernd gleichen M-C- und C-C-Abständen (hier: V-, Cr-, Mn- und Fe-Verbindungen). Offensichtlich leistet im Falle der Zr- und Hf-Butadienkomplexe die formale Struktur **B** einen deutlichen Beitrag, während $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-butadien})$ -(trimethylphosphan)chrom (**22a**) eindeutig zur Strukturklasse **A** gehört. **22a** ist meines Wissens der erste isolierte carbonylfreie Butadien-Chrom-Komplex und der erste, dessen

Kristallstruktur bestimmt wurde.

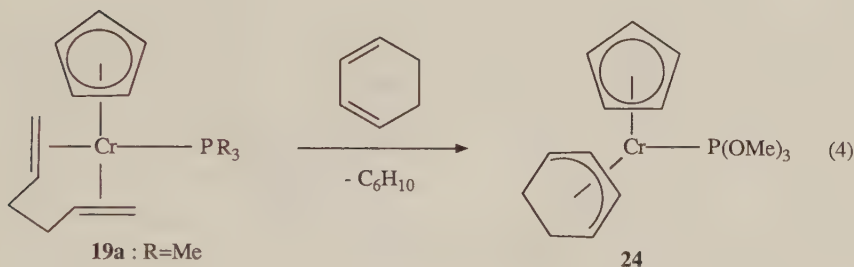
Verbindung	C1-C2	C2-C3	M-C1	M-C2	Ref.
$(\text{Cp})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_2)\text{Zr}$	1.451(4)	1.398(4)	2.300(3)	2.597(3)	[35]
$(\text{Cp})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Zr}$	1.384(7)	1.358(4)	2.360(5)	2.463(5)	[36]
$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{dmpe})\text{Hf}$	1.437(3)	1.383(4)	2.353(5)	2.407(4)	[37]
$(\text{Cp})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\text{PMe}_3)\text{V}$	1.388	1.397	2.213	2.189	[38]
$(\text{Cp})(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\text{PMe}_3)\text{Cr}$ (22a)	1.408(4)	1.402(5)	2.156(3)	2.073(3)	
$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{Mn}$	1.404(4)	1.405(4)	2.137(3)	2.068(3)	[39]
$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{PMe}_3)\text{Fe}$	1.399(6)	1.403(6)	2.080(4)	2.017(4)	[40]

Tab. 1: Strukturparameter ausgewählter Butadien-Metall-Komplexe
(Bindungslängen in Å)

Da **19** mit Butadien-1,3 unter Substitution des Hexadien-1,5-Liganden reagiert, galten die nächsten Versuche Umsetzungen mit cyclischen Dienen. Während sich sowohl Cyclooctadien-1,5 als auch Cyclooctadien-1,3 gegenüber **19** nach mehrtägigem Rühren und auch nach Einsatz des Alkadiens als Lösemittel inert verhielt, trat mit Cyclohexadien-1,3 eine langsame Reaktion ein.

Eine Lösung von **19b** in Ether wurde vier Tage mit Cyclohexadien-1,3 bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe allmählich von Tiefgrün nach Orangebraun wechselte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden abkondensiert und der Rückstand aus Pentan bei -78°C umkristallisiert. Man erhielt ein luftempfindliches Gemisch aus einer gelben und einer roten Substanz. Im Kondensat konnte durch eine GC-Analyse

Hexadien-1,5 (75% d. Th.) und Spuren Cyclohexen (5% d. Th.) nachgewiesen werden. Durch ein (Ether-Pentan)-Gemisch (1:5) und allmähliche Abkühlung auf -40°C (48h) wurden ockergelbe Kristalle isoliert. Die nunmehr tiefrote Mutterlauge wurde danach auf -78°C abgekühlt, wobei eine zweite, rubinrote Fraktion in gut ausgeprägten Prismen kristallisierte. Die erste Fraktion (ockergelbe Kristalle) wurden durch IR- und Massenspektren als $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{chrom}$ (**6**) identifiziert.



Die Elementaranalyse der roten Verbindung weist auf einen phosphorhaltigen Chromkomplex ($\text{Cr}:\text{P}=1:1$) hin. Im IR-Spektrum wurden Banden bei 2940, 1460, 1020, 755 und 710 cm^{-1} beobachtet, die dem $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden zugeordnet werden. Das Massenspektrum zeigt einen peak geringer Intensität bei $m/e=321$ (0.5%), der $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cyclohexadien})(\text{trimethylphosphit})\text{chrom}$ (**24**) zugeordnet werden kann, aus dem durch Abspaltung von $\text{P}(\text{OMe})_3$ das Fragment $\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_8)^+$ (10%) entsteht; ein $\text{CpCr}(\text{P}(\text{OMe})_3)^+$ -Fragment tritt nicht auf. Unter den im Massenspektrometer herrschenden Bedingungen wird $\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_8)^+$ rasch zu $\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ (40%) dehydrogeniert, jedoch legt das Intensitätsverhältnis von $\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_8)^+$ zu $\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ mit 10% zu 40% die Vermutung nah, daß der größere Teil von **24** unter gleichzeitigem Verlust von $\text{P}(\text{OMe})_3$ und Dehydrogenierung von Cyclohexadien zu $\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ zerfällt.

$\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ wird nach bekanntem Muster zu CpCr^+ (100%) und Cr^+ (60%) abgebaut. Die Vermutung, daß es sich bei der Verbindung um einen (η^4 -Cyclohexadien-1,3)-Chromkomplex handelt, wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abb. 10).

Bindungslängen [Å]		Winkel [grad]	
Cr-D1	1.841	D1-Cr-D2	113.7
Cr-D2	2.033	D2-Cr-D3	34.9
Cr-D3	1.977	D1-Cr-P	112.8
Cr-D4	2.043	D2-Cr-P	105.1
Cr-P	2.266(1)	C1-C2-C3	115.0(1)
C1-C2	1.422(2)	C2-C3-C4	115.3(1)
C2-C3	1.425(2)	C3-C4-C5	118.1(1)
C3-C4	1.423(2)	C4-C5-C6	111.0(1)
C4-C5	1.522(2)	C5-C6-C1	110.8(1)
C5-C6	1.546(2)	O1-P-Cr	113.2(1)
C6-C1	1.524(2)	O2-P-Cr	123.2(1)
Cr-C1	2.220(1)	O3-P-Cr	121.5(1)
Cr-C2	2.104(1)	Cr-C2-C3	70.0(1)
Cr-C3	2.099(1)	Cr-C3-C2	70.4(1)
Cr-C4	2.207(1)		
P-O1	1.626(1)		

D1=C7-C11; D2=C3-C4; D3=C2-C3; D4=C1-C2

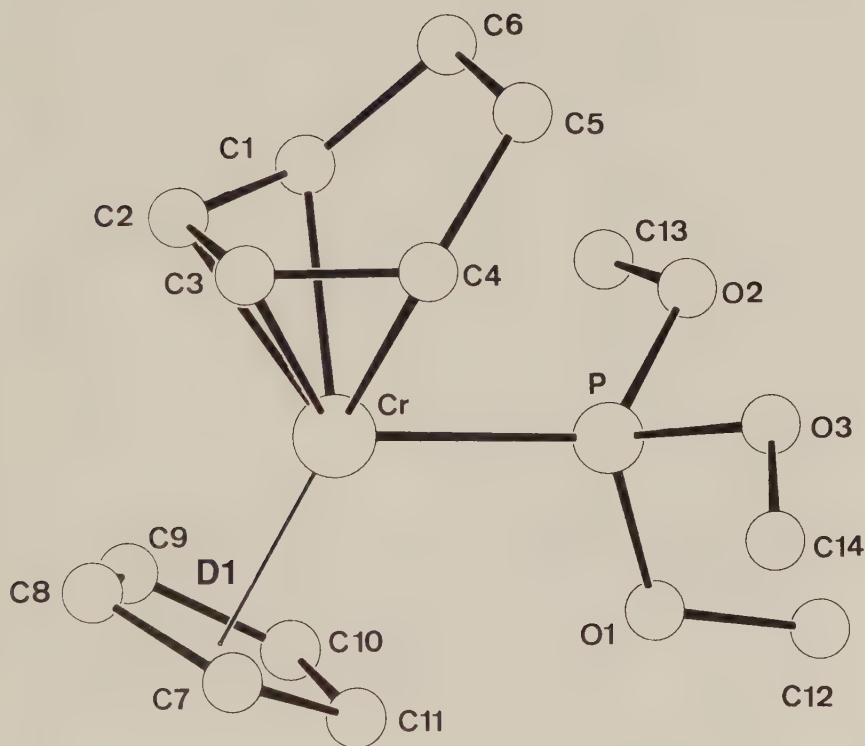


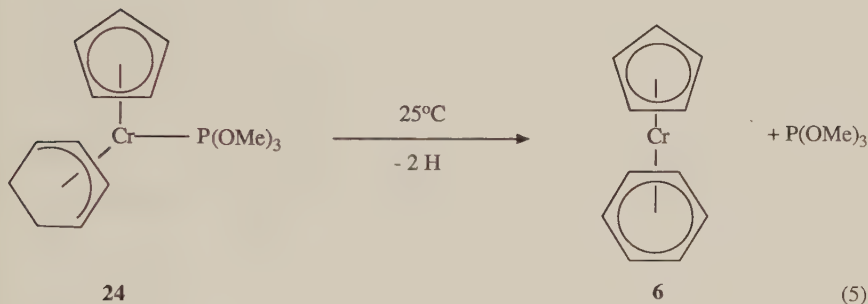
Abb. 10: Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cyclohexadien-1,3})\text{-(trimethylphosphit)chrom}$ (24) mit ausgewählten Strukturparametern

Der C_5H_5 -Ligand ist planar und η^5 koordiniert. Das Cyclohexadien-Molekül tritt als η^4 -Organyl-Ligand mit dem Chromatom in Wechselwirkung, wobei die Bindungslängen zu den internen Kohlenstoffatomen des Diens (C2, C3) etwa 0.1 Å kürzer sind als zu C1 und C4. Die übrigen beiden Kohlenstoffatome C5 und C6 treten mit dem Metall nicht in Wechselwirkung, sondern sind vom Chromzentrum weg gerichtet. Damit in Übereinstimmung stehen die Bindungslängen von C4-C5 (1.522(2) Å) und von C5-C6 (1.546(2) Å), die (C-C)-Einfachbindungen entsprechen. Eine Kristallstruktur von einem Cyclohexadien-Chromkomplex existiert meines Wissens nicht, zum Vergleich sei Bis(η^4 -cyclohexadien-1,3)(carbonyl)eisen (**25**) angeführt [41]. In dieser Verbindung sind die Bindungslängen Fe-C2, C3 und Fe-C1, C4 von (2.033-2.038 Å) bzw. (2.115-2.127 Å) vergleichbar mit denen von **24**. Die Komplexierung des Dienfragments führt in beiden Verbindungen zu weitgehendem Bindungslängenausgleich. Die sp^3 -Kohlenstoffatome C4-C6 bleiben, wie Tab. 2 zeigt, fast unbeeinflusst.

Verbindung	C1-C2	C2-C3	C4-C5	C5-C6
Cyclohexadien-1,3	1.348	1.465	1.518	1.538
24	1.422(2)	1.425(2)	1.522(2)	1.546(2)
25	1.392(6)	1.432(6)	1.514(6)	1.530(6)

Tab. 2: Strukturparameter in Cyclohexadien-1,3 und koordiniert in einem Chrom- (**24**) bzw. Eisen-Komplex (**25**)

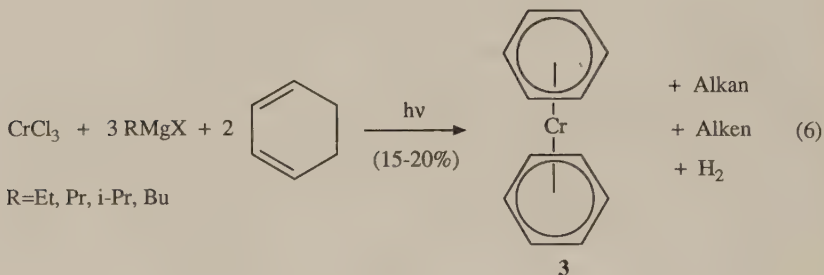
Während die η^4 -Butadien-Komplexe **22a** und **22b** thermisch stabile Substanzen mit Zersetzungstemperaturen von ca. 120°C sind, unterliegt **24** bei Raumtemperatur einer thermischen Umwandlung zu $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ chrom (**6**) (Gl. 5). Damit wird auch die Entstehung von **6** während der Darstellung von **24** verständlich.



Zwei Mechanismen können für diese Umwandlung diskutiert werden: die Dehydrogenierung von Cyclohexadien-1,3 zu Benzol unter Freisetzung von Wasserstoff oder eine thermodynamisch bevorzugte Disproportionierung von Cyclohexadien-1,3 zu Benzol und Cyclohexen.

Dehydrogenierungen von Cyclopolyenen werden durch eine Vielzahl von Übergangsmetallen induziert. So reagiert CrCl_3 in Ether mit Alkylmagnesiumverbindungen in Anwesenheit von Cyclohexadien-1,3 unter Gasentwicklung (H_2 , Alkan und Alken) in 15-20% Ausbeute zu $\text{Bis}(\eta^6\text{-benzol})$ chrom (**3**). Diese stöchiometrisch verlaufende Reaktion (Gl. 6), die durch UV-Bestrahlung beschleunigt wird, zeigt die Fähigkeit nieder-valenter Chromspecies, Wasserstoff von einem komplexierten Substratmolekül zu abstrahieren. Der detaillierte Mechanismus der Dehydrogenierung unter

Bildung von **3** ist jedoch unklar. Es wurde vorgeschlagen [42], daß die Gesamtreaktion über einen radikalischen Zerfall einer zunächst entstandenen Tris(alkyl)chrom-Species verläuft, wobei intermediär ein nieder-valenter Cyclohexadien-Chrom-Komplex gebildet wird, der unter Fragmentierungs- und Dehydrogenierungs-Reaktionen schließlich **3**, Alkan (RH), Alken und H₂ freisetzt.



Es soll auch erwähnt werden, daß CpV(η^3 -allyl)₂ mit Cyclohexadien-1,3 bei 100°C zum Tripeldecker-Komplex (CpV)₂[μ - η^6 -Benzol] unter Eliminierung von H₂, Propen, Hexadien-1,5, Benzol und n-Propylbenzol auf stöchiometrische Weise reagiert [43]. In letzter Zeit wurde berichtet, daß durch Umsetzung von **3** mit Kalium in Dimethoxyethan ein Radikalanion erzeugt wird, das Cyclohexadien-1,4 in katalytisch verlaufender Reaktion zu H₂, Benzol und Spuren von Cyclohexen umwandelt [44].

Die Disproportionierung von Cyclohexadien-1,3 zu Cyclohexen und Benzol wird durch eine ganze Reihe von Übergangsmetallen induziert. Zuerst sei eine stöchiometrisch verlaufende Reaktion genannt. Durch Kokondensation von Eisenatomen, P(OMe)₃ und Cyclohexadien-1,3 erhält man Cyclohexen, Benzol und als Nebenprodukt (η^5 -Cyclohexadienyl)bis(trimethylphosphit)(hydrido)eisen (**26**) [45].

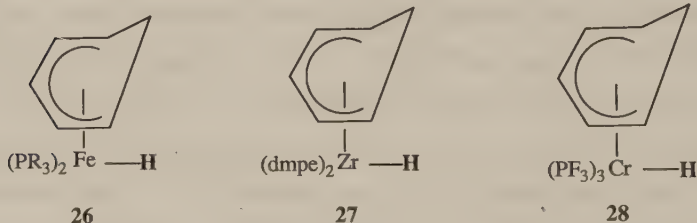
Eine *katalytisch* verlaufende Disproportionierung von Cyclohexadien-1,4 zu Cyclohexen und Benzol durch Chromatome wurde von Skell et al. berichtet [46]. Die

katalytische Disproportionierung von Cyclohexadien-1,3 an elementarem Palladium ist seit 1933 bekannt [47]. Eine neuere Arbeit zeigt, daß die Disproportionierung an einem heterogen-kolloidalen Nickelkatalysator mehrstufig verläuft, wobei ein Molekül Cyclohexadien-1,4 am Metallatom des Katalysator komplexiert wird und seine Wasserstoffe unter Bildung von Benzol cis-selektiv und stufenweise an das nullwertige Nickel abgibt. Ein weiteres Molekül Cyclohexadien-1,4 verdrängt das Benzol vom Ni-Komplex und wird selbst zu Cyclohexen hydriert. Eine direkter H-Transfer zwischen zwei Cyclohexadien-Molekülen wird ausgeschlossen [48]. Palladium-Komplexe katalysieren in homogener Phase ebenfalls die Reaktion von Cyclohexadien-1,3 zu den Disproportionierungsprodukten, wobei angenommen wird, daß zwei Cyclohexadien-Moleküle am Pd-Atom koordiniert sind und in diesem Templat eine intramolekulare Wasserstoffübertragung unter Bildung von Cyclohexen und Benzol stattfindet [49]. Mit Hilfe von hochaktiven, homogenen Ziegler-Katalysatoren aus Co^{2+} - und Ni^{2+} -Alkanoaten und Aluminiumalkylen lässt sich die Disproportionierung von Cyclohexadienen zu Benzol und Cyclohexen oder Cyclohexan erreichen [50].

In einer frühen Arbeit wurde über einen Iridium-Komplex berichtet, der homogen-katalytisch bei 80°C Cyclohexadien-1,4 zu Benzol und Cyclohexen (Molverhältnis 1:1) disproportioniert [51]. In neuerer Zeit gelang Crabtree und Parnell mit Hilfe einer IrH_2 -Species die katalytische Disproportionierung von drei Molekülen Cyclohexen zu Benzol und Cyclohexan im Molverhältnis 1:2. Zum Reaktionsmechanismus werden Cyclohexadienyl-Ir-Hydride vorgeschlagen, die zwei Wasserstoffatome auf ein weiteres Molekül Cyclohexen unter Bildung von Cyclohexan übertragen und selbst zu Benzol dehydrogeniert werden [52]. Desweiteren sind auch Rhodium-Komplexe [53], [54] und Cobalt-Komplexe katalytisch aktiv [55].

Ein aktiverer Katalysator ist $(\eta^5\text{-Cyclohexadienyl})(\text{dmpe})_2(\text{hydrido})\text{zirkon}$ (27), das durch Reduktion von $\text{ZrCl}_4(\text{dmpe})_2$ mit Na-Amalgam in Gegenwart von Cyclohexadien-1,3 dargestellt werden kann. Das Hydrid reagiert mit Cyclohexadien-1,3 bei 60°

unter Bildung von Cyclohexen und Benzol (1:1). Die Zersetzungstemperatur von **27** ist ungewöhnlich hoch, bei 130°C wird Benzol und H₂ (1:1) eliminiert [56].



Im Zusammenhang mit den aufgeführten Eisen- und Zirkon-Komplexen **26** und **27** erscheint die Erwähnung einer ähnlich aufgebauten Chrom-Verbindung relevant. Durch Kokondensation von Chromatomen mit PF₃ und Cyclohexadien-1,4 erhält man (η^5 -Cyclohexadienyl)tris(trifluorophosphin)(hydrido)chrom (**28**); dieser Komplex ist bis 50°C stabil. Obgleich diese Verbindung als ein Intermediat bei Wasserstoffabstraktionen aus koordinierten Dienen postuliert wurde, sind leider keine Untersuchungen bezüglich des Verhaltens gegenüber Cyclohexadienen durchgeführt worden [57].

Um einen Einblick in den Mechanismus der hier vorliegenden thermischen Umwandlung von **24** zu **6** zu erhalten, wurden weitere Experimente unternommen. Eine rote Lösung von **24** in Ether wurde an einer Gasbürette bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe wechselte innerhalb von vier Tagen nach Gelb. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und gaschromatographisch analysiert: Neben Spuren von Benzol und Cyclohexen wurde eine Vielzahl von Substanzen in sehr geringer Konzentration beobachtet, Wasserstoff konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Vom festen Rückstand wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Auffällig war das Fehlen der sonst stark absorbierenden Phosphit-Banden im IR-Spektrum, statt dessen konnte eindeutig **6**

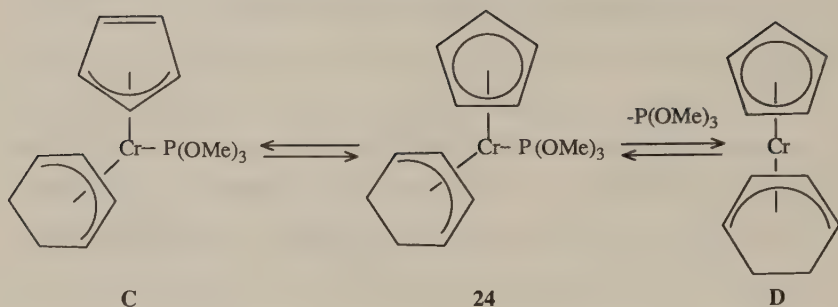
identifiziert werden. Gleichen Befund lieferte das Massenspektrum des Rückstands, das nur das Fragmentierungsmuster von **6**, aber kein Phosphit, indizierte.

Wie bereits erwähnt, verläuft die Umwandlung von **24** zu **6** (4-5 Tage) recht langsam, wodurch möglicherweise gebildeter, freier Wasserstoff entweichen oder durch hydrieraktive Chromspecies auf Substratmoleküle übertragen werden kann. Daraufhin wurde eine trockene Probe von **24** in einem geschlossenen Gefäß zwei Stunden auf 100°C im Vakuum erhitzt. **24** zersetzte sich unter Schwarzfärbung. Die Analyse des gebildeten Gasgemisches ergab, daß sich nur Spuren H₂, Benzol und Cyclohexadien-1,4 gebildet hatten, während als Hauptbestandteile Cyclohexadien-1,3 neben P(OMe)₃ und Cyclohexen im Verhältnis 5:2:1 nachgewiesen wurde. Dies führt zu der Annahme, daß die Dekomplexierung von Cyclohexadien-1,3 unter Zersetzung von **24** schneller abläuft als die Abspaltung von Wasserstoff unter Bildung von Benzol.

In einem weiteren Versuch wurde eine Lösung von **24** in Toluol an einer Gasbürette auf 70°C erhitzt. Im Verlauf von vier Stunden wurde die Lösung orangebraun. Lediglich Spuren von H₂ wurden freigesetzt. Flüchtige Bestandteile wurden abkondensiert und das Kondensat analysiert. Es wurde neben Hexadien-1,5 (40% d. Th) nur wenig Cyclohexen (2% d.Th.) nachgewiesen.

Obwohl endgültig ein Mechanismus für die Umwandlung von **24** in **6** nicht angegeben werden kann, scheint die Beobachtung, daß so gut wie kein Cyclohexen (oder Cyclohexan) freigesetzt wird, eine chrominduzierte Disproportionierung von Cyclohexadien auszuschließen. Plausibel scheint dagegen ein Mechanismus, der über intermediär gebildete (η^5 -Cyclohexadienyl)-Chrom-Hydrid-Species verläuft. Die nötige freie Koordinationsstelle am Chromatom könnte entweder durch eine η^5 - η^3 -Umlagerung des Cp-Ringes (C) oder durch Phosphit-Abspaltung (D) erzeugt werden.

Ersteres wird häufig in der Literatur diskutiert [58], während letzteres durch die Ergebnisse der oben geschilderten Thermolyseversuche und die Hinweise aus den massenspektroskopischen Untersuchungen an **24** unterstützt wird. Obgleich es denkbar ist, daß



sich C als ungesättigter Komplex über eine Chrom-Hydrid-Species in **6** umwandeln kann, wird der Zerfallsweg von **24** über **D** favorisiert, wie in Abb. 11 erläutert. Die postulierte ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$)Chrom-Hydrid-Species **E** gleicht den schon erwähnten Fe-, Zr- und Cr-Komplexen **26**, **27** und **28**. Eine zweite Wasserstoffübertragung aus **G** mit nachfolgender Hydrid-Abspaltung führt zum stabilen Produkt **6**. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Reaktion von ($\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$)bis($\eta^3\text{-allyl}$)chrom (**12**) mit Cyclohexadien-1,3, die ebenfalls zu **6** führt: In einer vom Kondensat angefertigten GC-Analyse konnte ebenfalls weder Cyclohexen, Benzol oder H_2 nachgewiesen werden [59]. Es erscheint plausibel, daß in einem ersten Reaktionsschritt die beiden Allylgruppen unter dem Einfluß des Cyclohexadien-1,3 als Hexadien-1,5 verdrängt werden, um möglicherweise intermediär Struktur **D** auszubilden. **D** stabilisiert sich in der Folge durch Wasserstoffabspaltung über die gleichen Stufen **F** und **G** zum Aren-Chromkomplex **6**.

Ein analoger Mechanismus scheint auch bei den an späterer Stelle der vorliegenden Arbeit erläuterten Reaktionen von Cycloheptatrien-1,3,5 mit Allyl-Chromkomplexen zu stabilen ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$)-Chromkomplexen vorzuliegen, wobei man auch hier keine Disproportionierungsprodukte von C_7H_8 oder die Freisetzung von H_2 beobachtete (Kap. 2.4.1). Die Allylgruppen des Metalls werden durch C_7H_8 als Hexadien-1,5 verdrängt, wobei ein mit **D** verwandter ($\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8$)-Chromkomplex als Zwischenstufe auftreten kann, der in der Folge

unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms einen $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{-Cr}$ -Komplex bildet.

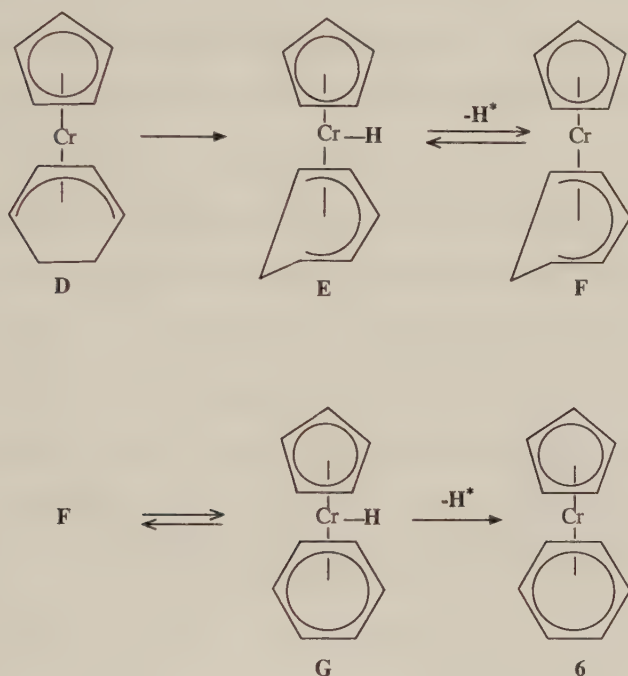


Abb. 11: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur thermischen Umwandlung des reaktiven Intermediates **D** über Chrom-Hydrid-Species zu **6**

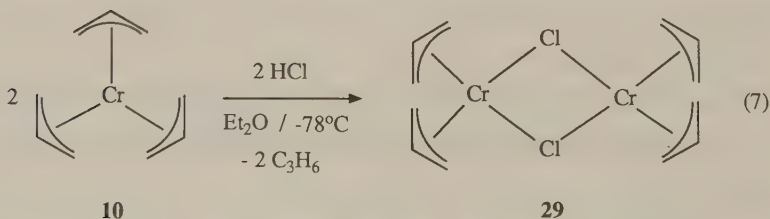
Daß während dieser Reaktionen praktisch kein Wasserstoff freigesetzt wird, führe ich auf die homolytische Spaltung der Chrom-Hydrid-Bindung zurück, die die unspezifische Weiterreaktion eines H-Radikals zur Folge hat, was wiederum zu der beobachteten Vielzahl von organischen Nebenprodukten führt.

2.3 Darstellung von (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)- bis(η^3 -allyl)chrom-Komplexen

Wie schon in Kap. 2.1.1 beschrieben, ist die katalytische Aktivität von (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**12**) durch die Dimerisation zu **13** beschränkt, während die Phosphan- bzw. Phosphitaddukte (**19a** bzw. **19b**) katalytisch inaktiv sind (Kap. 2.2.1).

In der Hoffnung, daß die Einführung von Substituenten eine Steigerung der Aktivität zur Folge haben könnte, habe ich versucht, Verbindungen mit substituierten Cp- bzw. Allyl-Liganden zu synthetisieren. In diesem Abschnitt werden die (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom-Komplexe diskutiert, während die Darstellung allyl-substituierter Chromkomplexe in Kap. 2.7 behandelt wird.

Als geeigneter Eduktkomplex erschien Di(μ -chloro)bis[bis(η^3 -allyl)]dichrom (**29**), das durch Reaktion von Tris(η^3 -allyl)chrom (**10**) mit äquimolaren Mengen Chlorwasserstoff-Gas in einer Ausbeute von 90% isoliert werden kann.

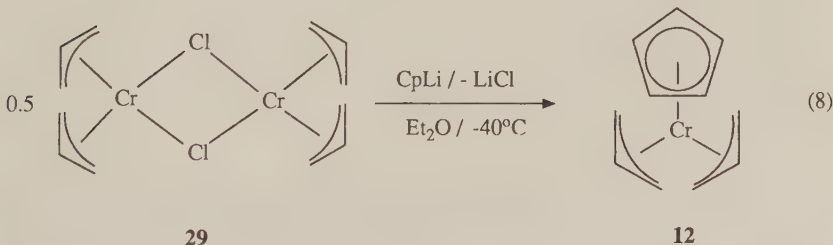


In Verbesserung des bekannten Verfahrens [20] wurde eine Lösung von HCl-Gas in Ether hergestellt, die nach der titrimetrischen Bestimmung des Säuregehalts eine genaue und

bequeme Dosierung erlaubt.

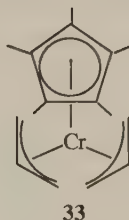
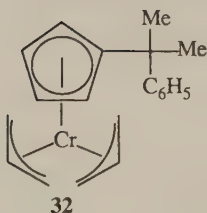
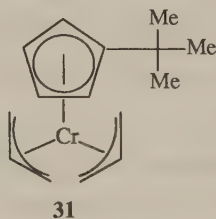
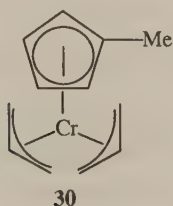
29 ist eine rotbraune, pulvrige und paramagnetische Verbindung, die sich bei etwa -20°C zersetzt und bei Kontakt mit Sauerstoff spontan entflammt. Nach kryoskopischen Messungen liegt **29** als binukleare Verbindung vor; die Chromatome werden vermutlich durch zwei Chloratome verbrückt, wobei - wie in **10** - eine 15 VE-Konfiguration beibehalten wird.

Ein Massenspektrum von **29** wurde bisher nicht beschrieben, daher wurde eine Probe der Substanz aus Ether umkristallisiert und vermessen: Ein Molekularpeak (Ber.: $m/e=339$) konnte nicht registriert werden, da bei Temperaturen über 0°C rasche Zersetzung eintritt. Erst bei einer "Verdampfungstemperatur" von 30°C tritt bei $m/e=296$ (2%) ein peak auf, der durch Propen-Abspaltung aus **29** (M^+-42) entsteht und die durch kryoskopische Messung ermittelte dimere Struktur unterstützt. Der weitere Abbau ist gekennzeichnet durch sukzessiven Verlust der Allylgruppen bzw. Spaltung der Chloro-Brücken zu mononuklearen Produkten. Interessant ist dabei das Auftreten von $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}^+$ (1%), gefolgt von $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cr}^+$ (1%) und $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cr}^+$ (10%). Charakteristisch sind die mit hohen Intensitäten auftretenden niedermolekularen Massen, die C_5H_7^+ (50%), C_3H_5^+ (100%) und HCl^+ (100%) entsprechen (siehe auch Kap. 2.7, Verbindung **53**).



In einem Vorversuch wurde **29** mit Cyclopentadienyllithium in Ether bei -40°C versetzt (Gl. 8). Aus dem orangefarbenen Reaktionsgemisch konnte durch Pentanextraktion bei -30°C **12** in 70% Ausbeute erhalten werden.

Auf ähnliche Weise wurden Umsetzungen mit substituierten CpLi-Derivaten durchgeführt. Man erhielt (η^5 -Methylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**30**), (η^5 -tert-Butylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**31**), (η^5 -(2-Phenylisopropyl)cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**32**) und (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**33**). Die Verbindungen fallen als paramagnetische, thermolabile Substanzen in Ausbeuten von ca. 70% an.



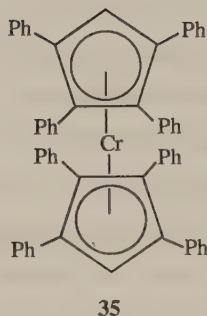
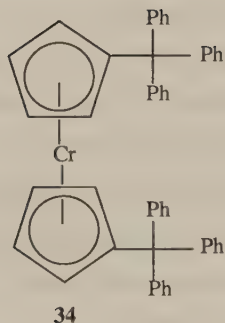
Die Interpretation der spektroskopischen Daten der neuen Chromkomplexe (**30-33**) erfolgte in enger Anlehnung an die gesicherten Strukturdaten von **12**. Die in allen IR-Spektren gemeinsam auftauchenden Absorptionsbanden bei etwa 3000, 1480, 1210, 770 und 580 cm^{-1} für die η^3 -Allylliganden, und bei 3100, 1400, 1100, 1000 und 810 cm^{-1}

für den η^5 -Cyclopentadienylliganden sind für diese Verbindungen charakteristisch. Das Massenspektrum zeigt für **12**, **30** und **33** einen Molekularpeak, für **31** erhält man aufgrund des höheren Molekulargewichts nur ein Fragment, das der Masse von tert-Butylcyclopentadienyl ($m/e=122$) entspricht. **32** zersetzt sich unter den Meßbedingungen. Die magnetische Suszeptibilität von **12**, **30** und **33** beträgt 1.8 BM, 1.6 BM und 2.0 BM und entspricht jeweils einem ungepaarten Elektron. Durch Vergleich der IR- und Massen-Spektren von **30-33** mit **12** kann auf analogen Aufbau mit η^5 -koordinierten R-Cp- und η^3 -koordinierten Allyl-Liganden geschlossen werden.

Die Löslichkeit der Komplexe steigt mit dem Substitutiongrad, z. B. kristallisiert **33** bei -78°C aus Pentan erst bei relativ hoher Konzentration.

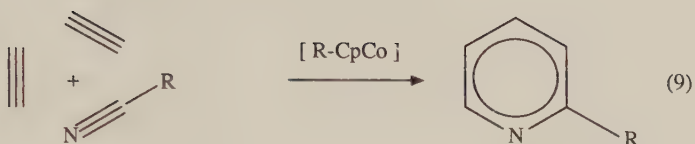
Versuche, Verbindungen mit Phenylsubstituenten herzustellen, schlugen fehl. **29** reagiert mit Tritylcyclopentadienyllithium bzw. Tetraphenylcyclopentadienyllithium, aber die erwarteten Verbindungen (η^5 -Tritylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom bzw. (η^5 -Tetraphenylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom wurden nicht gebildet, sondern es entstanden unter Verdrängung der Allylliganden in Ausbeuten von ca. 20% die Chromocen-Analoga Bis(η^5 -tritylcyclopentadienyl)chrom (**34**) bzw. Bis(η^5 -tetraphenylcyclopentadienyl)chrom (**35**). Die massenspektroskopische Untersuchung von **27** und **28** ergab jeweils den Molekularpeak ($m/e=666$ bzw. 792), und im IR-Spektrum (-40°C) fehlten die für Allylgruppen charakteristischen Banden. Diese Verbindungen sind schon durch Umsetzung von CrCl_2 mit den entsprechenden Cp-Lithiumsalzen hergestellt worden [60].

Möglicherweise wird durch die Einführung der elektronenziehenden Phenylsubstituenten die Bindung der Allylgruppen zum Chromatom in einem intermediär vorliegenden Allyl-Chromkomplex so stark gelockert, daß diese durch einen weiteren Cp-Liganden verdrängt werden, um die thermodynamisch stabileren Chromocen-Analoga zu bilden.



2.4 Zur Reaktivität der (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)-bis(η^3 -allyl)chrom-Komplexen

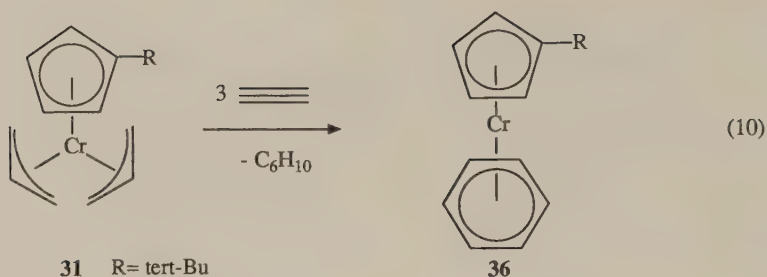
Bönnemann et al. haben in eingehenden Untersuchungen zur CpCo-katalysierten Cocyclisierung von Alkinen mit Cyanverbindungen zu Pyridinderivaten (Gl. 9) gezeigt, daß die Reaktion durch Variation des am Cp-Rest befindlichen Substituenten gesteuert werden kann: Im allgemeinen reduzieren Substituenten, die sich durch einen +I-Effekt auszeichnen die Aktivität, während diese durch Substituenten mit einem -I-Effekt gesteigert wird [61]. Als Ursache wurde eine Änderung der effektiven Elektronendichte am Metallatom diskutiert, die durch ^{59}Co -NMR-Untersuchungen belegt wurde, wobei Alkylgruppen als Elektronendonoren eine größere Abschirmung des Metallatoms bewirken, während z.B. Phenylreste die Abschirmung verringern.



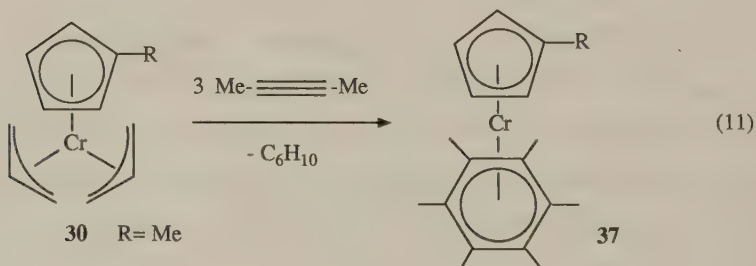
Die von mir hergestellten (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)-chrom-Komplexe wurden auf ihre katalytische Aktivität und Verwendbarkeit als Edukte zur Darstellung neuer Organochromkomplexe untersucht. Zur Bestimmung der Aktivität und Reaktivität dieser Komplexe führte ich Umsetzungen mit Alkenen und Alkinen durch.

2.4.1 Reaktionen mit Alkenen und Alkinen

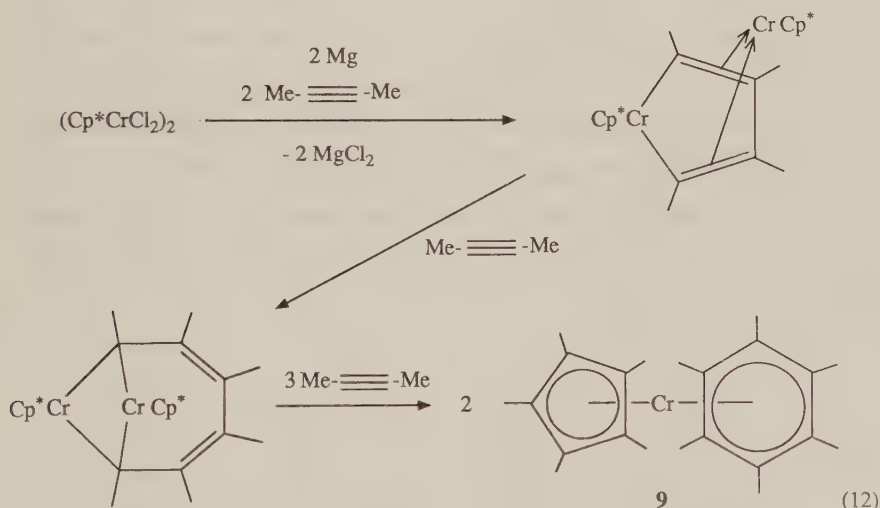
Im Gegensatz zum unsubstituierten (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**12**) zeigen die (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom-Komplexe gegenüber Ethen keine katalytische Aktivität. Dagegen wurden stöchiometrische Reaktionen mit reaktiven Alkenen und Alkinen beobachtet. So reagiert **31** mit Ethin in Ether bei -10°C unter Freisetzung von Hexadien-1,5 zu einer paramagnetischen, goldgelben Verbindung, deren IR-Spektrum neben dem Vorliegen des tert-BuCp-Liganden durch weitere Banden bei 3070, 980, 955 und 790 cm^{-1} auf ein η^6 -koordiniertes Benzolmolekül hinweist. Im Massenspektrum konnte ein Molekularpeak bei $m/e=251$ (50%) (η^6 -Benzol)(η^5 -tert-butylcyclopentadienyl)chrom (**36**) zugeordnet werden. Der weitere Abbau erfolgt unter Verlust des Benzol-Liganden.



Läßt man **30** mit Butin-2 bei -10°C rühren, so setzt eine Reaktion unter Farbwechsel nach Rot ein. Die Allylgruppen können im Kondensat als Hexadien-1,5 (67% d. Th.) gaschromatographisch nachgewiesen werden. Aus der Lösung lassen sich durch Umkristallisation aus Pentan tiefrote Kristalle isolieren, deren Massenspektrum [M^+ , $m/e=293$, 95%] (η^6 -Hexamethylbenzol)(η^5 -methylcyclopentadienyl)chrom (**37**) entspricht (Gl. 11). Der bevorzugte Abbauprozess ist der Verlust des Hexamethylbenzol-Liganden, jedoch deutet das Auftreten eines Fragments der Masse $\text{C}_6(\text{Me})_6\text{Cr}^+$ (5%) auf eine - verglichen mit einem Benzol-Liganden - etwas festere Bindung zum Chromatom hin.



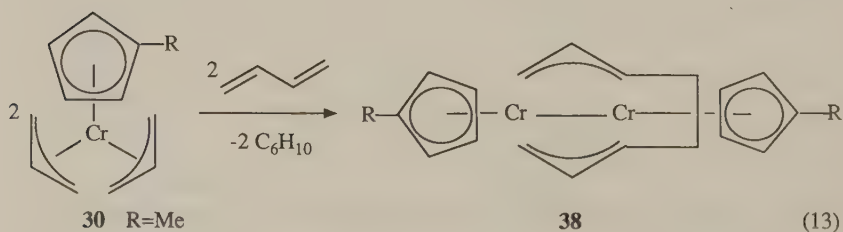
Im Zusammenhang mit der Synthese substituierter $\text{CpCr}(\text{Benzol})$ -Derivate ist die seit längerem bekannte Darstellung des permethylierten Komplexes von Interesse: Reaktion von CrCl_3 mit Triethylaluminium in Gegenwart von überschüssigem Butin-2 führt nach anschließender Reduktion zu $(\eta^6\text{-Hexamethylbenzol})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{chrom}$ (9), wobei zur Bildung des Cp^* -Liganden notwendigerweise ein Bindungsbruch einer (C-C)-Dreifachbindung (*Dichotomie*) stattgefunden haben muß [14]. Die Cyclotrimerisierung von Butin-2 zu Hexamethylbenzol erfolgt nicht in einkerniger, sondern überraschenderweise in zweikerniger Matrix, wie in neuerer Zeit an einer Modellreaktion gezeigt werden konnte (Gl. 12) [62].



Durch Reduktion von $(\text{Cp}^*\text{CrCl}_2)_2$ mit aktivem Magnesium in Gegenwart von Butin-2 bei tiefen Temperaturen bildet sich ein koordinativ ungesättigter Cp^*Cr -Rumpfkomples, der

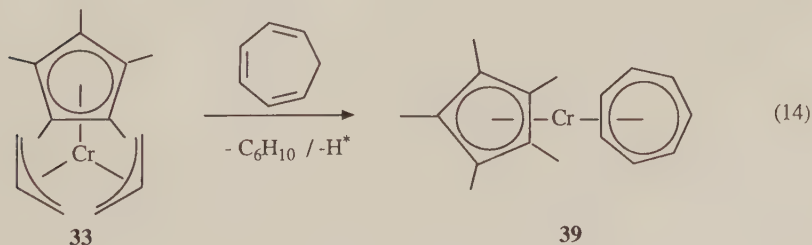
durch stufenweisen Einbau von Butin-2 und Bildung binuklearer Zwischenstufen letztlich **9** ergibt. Diese Zwischenstufen konnten in definierter, kristalliner Form isoliert und röntgenographisch untersucht werden. So treten z.B. in einer der gebildeten Zwischenstufen beide Chromatome durch je zwei σ -Bindungen mit den terminalen Kohlenstoffatomen einer Hexadien-2,4-Kette in Wechselwirkung. Diese sechsgliedrige Kette muß durch Trimerisation von drei Butin-Molekülen und Isomerisierung der Doppelbindungen in die 2,4-Positionen entstanden sein. Durch sukzessive Insertion von weiteren Butin-Molekülen bei erhöhter Temperatur in die (Cr-C)- σ -Bindungen tritt Kettenverlängerung ein, wobei der entstehende Komplex einer Fragmentierungsreaktion zum thermodynamisch stabileren $\text{Cp}^*\text{CrC}_6\text{Me}_6$ (**9**) unterliegen kann.

Butadien-1,3 reagiert mit **30** unter Abspaltung von Hexadien (75% d. Th.) zu einer dunkelbraunen, diamagnetischen Verbindung. Das IR-Spektrum weist große Ähnlichkeit mit dem von $\text{Bis}[\mu-(1,2,3,6,7,8-\eta\text{-octadiendiyl-1,6})]\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dichrom}$ (**14**) auf: Man erkennt neben den Banden für den Cp-Liganden (3100 , 1105 und 810 cm^{-1}), für die Allylgruppierung (3030 , 1440 , 785 cm^{-1}) und für $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ - und CH_3 -Gruppen ($2980\text{-}2810\text{ cm}^{-1}$) eine zusätzliche Bande bei 1375 cm^{-1} , die der Methylgruppe des Cp-Restes zugeordnet wird.



Das Massenspektrum liefert bei $m/e=370$ einen Molekularpeak, so daß der Komplex in Anlehnung an **14** als Bis[μ -(1,2,3,6,7,8- η -octadiendiyl-1,6)]bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dichrom (**38**) formuliert wird. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (d_8 -Toluol, 25°C , 200 MHz) entspricht dem der unmethylierten Verbindung **14** und zeigt relativ breite Banden. Die sechs H-Atome der Methylgruppen am Cp-Liganden sind äquivalent und erscheinen als Multiplett bei 1.45 ppm. Die restlichen acht Protonen des Cp-Liganden treten bei 5.05 ppm (4H, Singulett) und 4.70 bzw. 4.50 ppm (je 2H, Singulett) auf. Die Zuordnung der Protonen der Octadiendiyl-Kette erfolgte entsprechend den beobachteten Signalen von **14**: Die Protonen der beiden ($\text{sp}^3\text{-CH}_2$)-Gruppen erscheinen als Multipletts bei 2.10 und 2.65 ppm und die *syn*- bzw. *meso*-Protonen als breite Signale bei 2.45 ppm bzw. 3.65 ppm. Nicht eindeutig zuzuordnen waren das *anti*-Proton des terminalen und das *syn*-Proton des substituierten Kohlenstoffs.

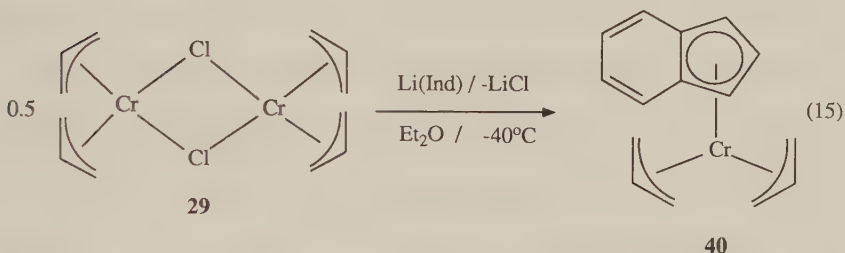
Cycloheptatrien-1,3,5 reagiert mit **33** ebenfalls unter Abspaltung von Hexadien-1,5 zu einer dunkelroten, sublimierbaren Verbindung. Im Kondensat des Reaktionsgemisches wurden Spuren von Cycloheptadien nachgewiesen, Wasserstoff wurde nicht freigesetzt (siehe auch Kap. 2.2.1, Verbindung **24**).



Die Bildung von **39** verläuft glatt, da ein diamagnetischer, thermodynamisch stabiler Tropylium-Chromkomplex (18 VE) entsteht (Gl. 14). Das IR-Spektrum deutet neben dem Vorliegen des Pentamethylcyclopentadienyl-Restes (Cp^*) auf einen C_7H_7 -Liganden (3020, 960, 850 und 820 cm^{-1}) hin. Im Massenspektrum wird bei $m/e=278$ (100%) der Molekularpeak von $(\eta^7\text{-Cycloheptatrienyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{chrom}$ (**39**) registriert. Der weitere Abbau erfolgt durch Fragmentation zu Cp^*Cr^+ und Cr^+ . Das $^1\text{H-NMR}$ ($d_8\text{-THF}$, 25°C , 200 MHz) von **39** zeigt, wie erwartet, nur zwei Singulets für die sieben äquivalenten Protonen des C_7H_7 -Restes (5.45 ppm, s, 7H) und für die 15 äquivalenten Protonen des C_5Me_5 -Liganden (1.85 ppm, s, 15H).

2.5 Darstellung von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom

Ebenso wie Cyclopentadien reagiert Inden mit Alkalimetallen unter Freisetzung von H_2 und Bildung eines Indenylalkalimetallsalzes. Indenyllithium wurde ebenfalls mit **29** in Ether bei $-40^\circ C$ umgesetzt: Extraktion des Reaktionsgemisches mit Pentan bei $-30^\circ C$ ergab eine rotbraune, oberhalb von $-20^\circ C$ zersetzliche Verbindung.



Das IR-Spektrum dieser Verbindung weist charakteristische Absorptionsbanden bei 1490, 1380, 1210 und 580 cm^{-1} für die η^3 -Allylliganden und bei etwa 1630, 1350, 995 und 745 cm^{-1} für den η^5 -Indenylliganden auf. Das Massenspektrum zeigt einen peak bei $m/e=249$, der (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**40**) entspricht. Weitere peaks entstehen durch den sukzessiven Verlust von zwei Allylgruppen und des Indenylliganden. **40** ist paramagnetisch ($\mu_B=1.6\text{-}1.8\text{ BM}$) mit einem ungepaarten Elektron.

Erwähnt werden sollten ähnliche Versuche, die nicht zum geplanten Syntheseeziel führten. Reaktion von **29** mit Naphthalinkalium führt nicht zum gewünschten (η^6 -Naphthalin)bis(η^3 -allyl)chrom-Komplex, sondern zu den Redoxprodukten Naphthalin und Tetrakis(η^3 -allyl)dichrom (**41**), während die Reaktion mit Fluorenyllithium nicht zu (η^5 -Fluorenyl)bis(η^3 -allyl)chrom, sondern zu **41** und Bis(fluorenyl) führte.

2.6 Zur Reaktivität von $(\eta^5\text{-Indenyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$

Bönnemann et al. wiesen in ihrer Arbeit zur Cobalt-katalysierten Pyridinsynthese nach, daß Indenylcobalt-Rumpfkomplexe generell aktiver sind als Cyclopentadienylcobalt-Systeme. Anhand der chemischen Verschiebung des Cobaltatoms in ^{59}Co -NMR-Spektren konnte gezeigt werden, daß ein Indenyl-Ligand eine stärkere Entschirmung des Metallatoms bewirkt als ein Cp-Ligand [61].

Wegen der Rearomatisierung des annelierten Sechsrings ist beim Indenylliganden eine Haptizitätsänderung ($\eta^5 \rightarrow \eta^3$) gegenüber einem Cyclopentadienyl-Liganden energetisch begünstigt. Dieser "ring-slippage" erzeugt eine freie Koordinationsstelle am Metall und führt u.a. dazu, daß Ligandensubstitutionen bei Indenylmetallkomplexen schneller verlaufen als bei entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexen (Abb. 12) [58]. Basolo hat für dieses Phänomen den Begriff "Indenyl-Effekt" eingeführt [63].

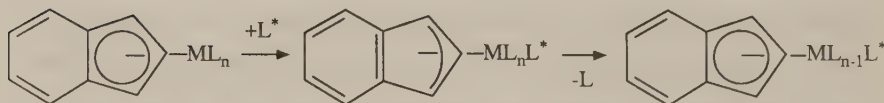


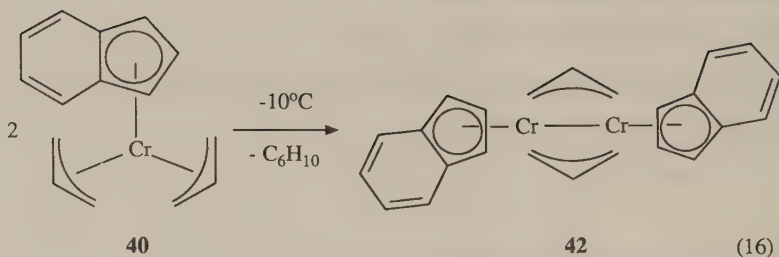
Abb. 12: Substitution eines Liganden L durch L^* in einem Indenylkomplex

Die Isolierung und Charakterisierung allylischer Zwischenstufen wie $(\eta^3\text{-Ind})\text{Ir}(\text{PR}_3)_3$ [64] und $(\eta^5\text{-Ind})(\eta^3\text{-Ind})\text{V}(\text{CO})_2$ [65], die sich aus η^5 -Indenyl-Komplexen gebildet haben, unterstützen die oben erwähnte Modellvorstellung.

Da Versuche, Bis(η^3 -allyl)chrom-Komplexe mit einem -I-Effekt ausübenden Substituenten am Cp-Rest zu synthetisieren, scheiterten (siehe Kap. 2.3), war **40** als aktivierter Chromkomplex besonders interessant. Das chemische Verhalten von **40** gegenüber Alkenen, Alkinen und Triorganophosphor-Verbindungen wurde daher näher untersucht.

2.6.1 Reaktionen mit Alkenen und Alkinen

In Abwesenheit anderer Reaktionspartner reagiert **40** oberhalb -20°C zu einem binuklearen Komplex, ohne daß ein signifikanter Farbwechsel auftritt. Das IR-Spektrum dieser Species deutet auf die Anwesenheit einer Indenyl- ($3040, 1605, 1445, 1335, 995, 820$ und 745 cm^{-1}) und einer η^3 -Allylgruppierung ($1480, 1215$ und 770 cm^{-1}) hin. Im Massenspektrum wurden Fragmente, die $\text{Ind}_2\text{Cr}_2(\text{C}_3\text{H}_5)^+$, $\text{Ind}_2\text{Cr}_2^+$, Ind_2Cr^+ , IndCr^+ , Ind^+ , Cr^+ , C_3H_6^+ und C_3H_5^+ entsprechen, beobachtet. Dies deutet auf das Vorliegen eines zweikernigen Systems hin, das in Anlehnung an das dunkelbraune Bis[μ -(η^3 -allyl)]-bis(η^5 -cyclopentadienyl)dichrom (**13**) als Bis[μ -(η^3 -allyl)]bis(η^5 -indenyl)dichrom (**42**) formuliert wird (Gl. 16). Während **13** paramagnetisch ist, liegt bei **42** Diamagnetismus vor. Dies ermöglichte die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums (d_8 -THF, 200 MHz, 30°C). Das Spektrum war wegen breiter Signale und fehlender Aufspaltung allerdings von geringem diagnostischen Wert, zweifelsfrei nachgewiesen wurden die Indenyl-Protonen ($\delta=7.01$ und 6.75 ppm , Indenylsechsring; 6.26 und 5.91 , Indenylfünfring). Daneben wurden weitere Resonanzen bei $4.79, 3.27, 2.28$ und 1.50 ppm beobachtet, die den Allyl-Protonen zugeordnet wurden. Allein mit diesen Daten ist es nicht möglich, eine sichere Strukturaussage zu treffen. Im Gegensatz zu **13** gelang es jedoch, von **42** Kristalle ausreichender Qualität für eine Kristallstrukturanalyse zu züchten.



Im Kristall existieren zwei unabhängige Moleküle (**42a** und **42b**), die große strukturelle Ähnlichkeit aufweisen. Abb. 13 zeigt die ermittelte Struktur von **42a** (Die entsprechenden Bindungslängen von **42b** wurden zu Vergleichszwecken in der folgenden Tabelle in der Zeile rechts angeordnet). Beiden Molekülen ist gemeinsam, daß ein Indenylligand endständig an je ein Chromatom gebunden ist und zwei Allylgruppen jeweils verbrückend zu zwei Chromatomen stehen. Sie unterscheiden sich jedoch geringfügig in der Bindung des Indenyl-Moleküls zum Metall: Während bei **42a** der Indenylligand mehr den Charakter einer η^3 -Koordination hat, entspricht die Bindung in **42b** mehr dem Charakter einer η^5 -Koordination. Eine signifikante Deformation des Indenylfünfrings, wie sie bei $(\eta^3\text{-Ind})\text{Ir}(\text{PR}_3)_3$ (Deformationswinkel 28.5°) auftritt [64], wird jedoch bei **42** nicht beobachtet, was die Vermutung nahelegt, daß auch in **42a** die Indenylgruppe als η^5 -Ligand anzusehen ist. Vermutlich ist das Vorliegen zweier Formen auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen, in Lösung liegt vermutlich eine einheitliche Verbindung vor.

42a

Bindungslängen [Å]

Cr1-D1	2.045
Cr2-D2	2.039
Cr1-C8	2.256(5)
Cr1-C7	2.281(5)
Cr1-C9	2.299(5)
Cr1-C14	2.452(5)
Cr1-C15	2.450(5)
Cr2-C17	2.246(5)
Cr2-C16	2.312(6)
Cr2-C18	2.265(6)
Cr2-C23	2.467(5)
Cr2-C24	2.503(5)
Cr1-Cr2	2.171(1)
Cr1-C1	2.09
Cr1-C2A	2.33
Cr2-C2A	2.36
Cr2-C3	2.10
Cr1-C4	2.11
Cr1-C5A	2.43
Cr2-C6	2.11
Cr2-C5A	2.44

Winkel [grd]

D1-Cr1-Cr2	115.9
------------	-------

42b

Bindungslängen [Å]

Cr3-D3	2.040
Cr4-D4	2.047
Cr3-C38	2.245(9)
Cr3-C37	2.269(6)
Cr3-C39	2.290(7)
Cr3-C34	2.413(5)
Cr3-C35	2.446(5)
Cr4-C47	2.225(7)
Cr4-C46	2.276(5)
Cr4-C48	2.301(7)
Cr4-C53	2.411(5)
Cr4-C54	2.441(5)
Cr3-Cr4	2.198(1)
Cr3-C31	2.10
Cr3-C32	2.34
Cr4-C32	2.34
Cr4-C33	2.10
Cr4-C36	2.10
Cr4-C35A	2.43

D1=C7-C9

D2=C16-C18

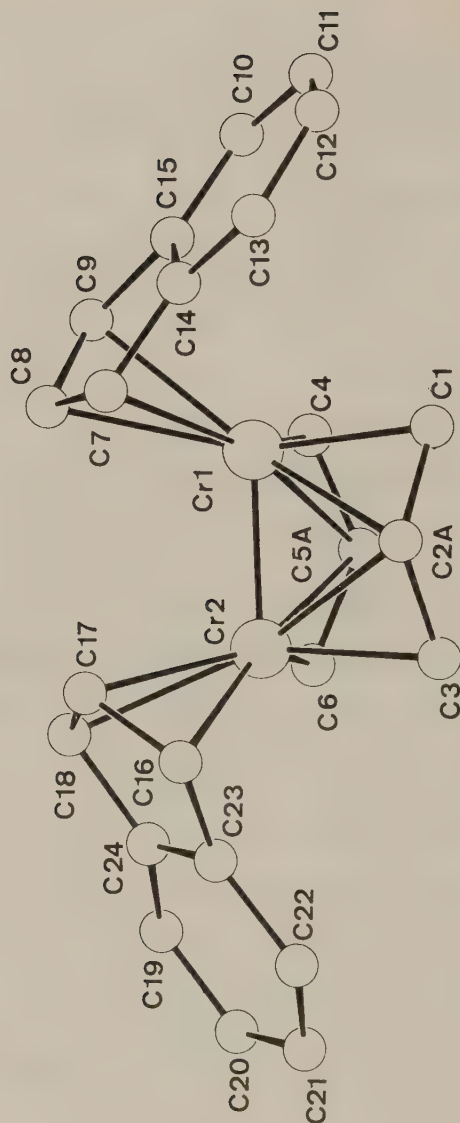


Abb. 13: Kristallstruktur von **42a** mit ausgewählten Strukturparametern
(die Allylgruppen sind fehlgeordnet: ca.30%:70%)

Obwohl die verbrückende Anordnung der Allyl-Gruppen gesichert ist, sind deren Bindungslängen aufgrund einer Fehlordnung unsicher. Es besteht eine große strukturelle Ähnlichkeit zwischen **42** und Bis[μ -(η^3 -allyl)]bis(η^3 -allyl)dichrom (**41**) (Abb. 14), das thermisch oder durch photochemisch induzierte Dimerisation aus Tris(η^3 -allyl)chrom (**10**) unter Abspaltung von Hexadien-1,5 entsteht. Der Abstand zwischen den Chromatomen in **41** ist mit 1.97(6) Å außerordentlich kurz und es wurde eine Metall-Metall-Vierfachbindung vorgeschlagen [66].

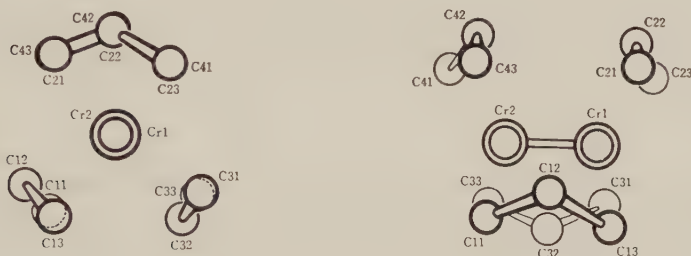


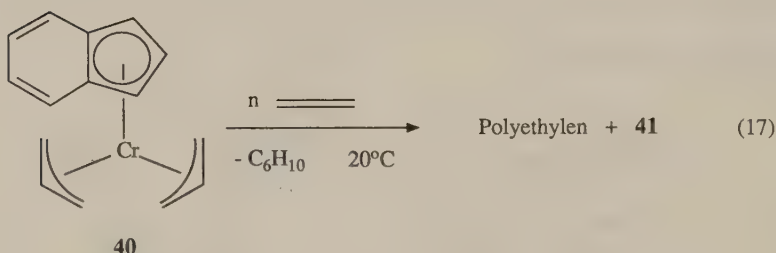
Abb. 14: Kristallstruktur von Bis[μ -(η^3 -allyl)]bis(η^3 -allyl)dichrom (**41**) [67]

links: Struktur senkrecht zur (Cr-Cr)-Achse

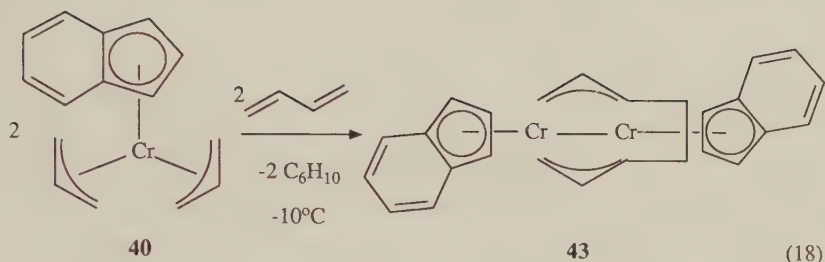
rechts: Struktur in Richtung der (Cr-Cr)-Achse

Der beobachtete Diamagnetismus von **42** legt den Schluß nahe, daß hier eine (Cr-Cr)-Doppel- oder Vierfach-Bindung vorliegt, wobei die im Vergleich zu **41** deutlich längere (Cr-Cr)-Bindung als Hinweis auf das Vorliegen einer (Cr-Cr)-Doppelbindung interpretiert werden könnte. Jedoch muß darauf hingewiesen werden, daß die Korrelation von Metall-Metall-Bindungsabständen mit Bindungsordnungen auf Schwierigkeiten stößt, da die Metall-Metall-Bindungen weitaus flexibler sind als beispielsweise Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Ungeklärt bleibt weiterhin der beobachtete Paramagnetismus von Bis[μ -(η^3 -allyl)]bis(η^5 -cyclopentadienyl)dichrom (**13**).

Alkene und Alkine reagieren mit **40**. Mit Ethen erfolgt Polymerisation zu Polyethylen, wobei die Lebensdauer des Katalysators durch Dimerisation zu inaktivem **41** beschränkt ist. Die Aktivität von **40** ist mit der von **12** vergleichbar.

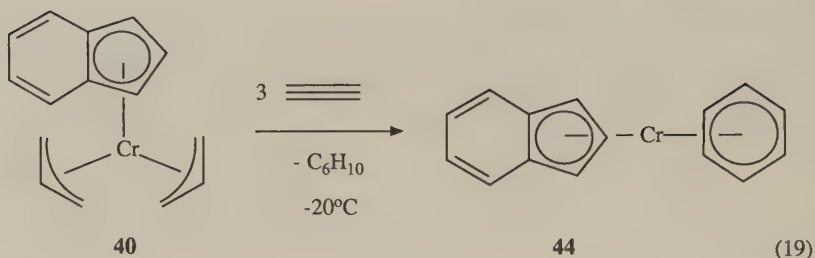


Stöchiometrische Umsetzungen beobachtet man mit Butadien-1,3, Ethin, Butin-2 und einer Reihe von carbocyclischen Alkenen zu definierten, meist in kristalliner Form isolierbaren Chromkomplexen. **40** reagiert mit Butadien-1,3 in Ether bei -10°C unter Verlust von Hexadien-1,5 (70% d.Th.) zu einer diamagnetischen, grünbraunen Verbindung. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt neben Banden, die dem Indenylliganden (3090 , 1445 , 1330 , 1005 und 810 cm^{-1}) zugeordnet werden, weitere, die den η^3 -Allylgruppierungen (1470 und 780 cm^{-1}) und den ($\text{sp}^3\text{-CH}_2$)-Gruppen (2990 - 2820 cm^{-1}) der beiden, vermutlich zu einer Octadiendiyl-Kette dimerisierten Butadieneinheiten, zugerechnet werden. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität des Komplexes: Im Massenspektrum wurde bei einer Verdampfungstemperatur von 140°C der Molekülpeak bei $m/e=442$ (1%) von Bis[(μ -(1,2,3,5,6,7- η -octadiendiyl-1,6))]bis(η^5 -indenyl)dichrom (**43**) erhalten, dem sich eine weitere Fragmentierung zu $\text{Ind}_2\text{Cr}_2^+$ (50%), Ind_2Cr^+ (80%), IndCr^+ (40%), Ind^+ (40%) und Cr^+ (100%) anschließt.



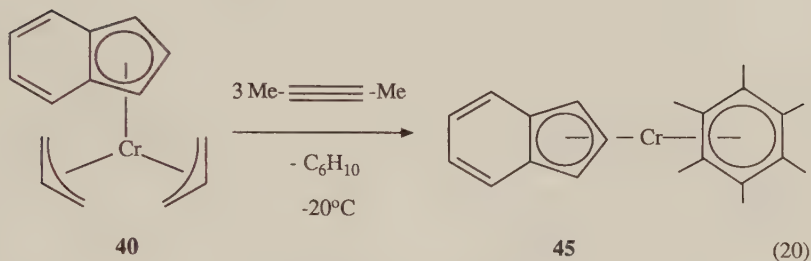
Da **43** diamagnetisch ist, konnte ein ^1H -NMR-Spektrum (d_8 -Toluol, 200 MHz, 30°C) gemessen werden, jedoch ist dieses aufgrund geringer Löslichkeit, Signalverbreiterungen und fehlender Aufspaltung wenig aussagekräftig. Die Signale der acht aromatischen Wasserstoffatome des Indenylsechsrings erscheinen als Multipllett mit einer chemischen Verschiebung von 7.05 - 6.70 ppm. Die den Brückenkohlenstoffatomen des Indenylmoleküls benachbarten Methin-Protonen des Fünfrings (zweimal 2H) treten als verbreitertes Singulett bei 5.45 ppm in Resonanz, während die Methinprotonen in der zentralen Stelle des Fünfrings beider Indenyl-Liganden nicht äquivalent sind und als Multipllett bei 6.20 und 6.10 ppm zu beobachten sind. Dagegen können den Octadiendiyl-Protonen mit Sicherheit nur zwei Signale zugeordnet werden: ca. 3.7 ppm (breit, *meso*-Proton) und 3.05 (m, *anti*-Proton am substituierten Kohlenstoff). Weitere Signale werden bei 2.40 - 2.10 (m) und 1.95 - 1.50 (m) beobachtet.

Ethin reagiert mit **40** in Ether unter Verdrängung der Allylgruppen zu einer thermisch stabilen, roten Substanz.



Das IR-Spektrum zeigt neben den Absorptionen des Indenylliganden (3080 , 1450 , 1330 , 1030 und 740 cm^{-1}) bei 3050 , 1600 , 980 , 955 und 770 cm^{-1} Absorptionen, die von einem aus drei Ethin-Molekülen durch Cyclotrimerisierung entstandenen Benzol-Liganden hervorgerufen werden. Die Verbindung sublimiert bei 90°C im HV und zeigt im Massenspektrum bei $m/e=245$ (60%) einen Molekularpeak, der $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-indenyl})\text{chrom}$ (**44**) zugeordnet wird. Nachgewiesen werden konnten charakteristische Fragmente wie IndCr^+ (100%), Ind^+ (30%), C_6H_6^+ (15%) und Cr^+ (100%). Das Fehlen eines Fragments mit einer $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^+$ entsprechenden Masse deutet auf die bevorzugte Abspaltung des Benzol-Liganden hin. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei massenspektroskopischen Untersuchungen von $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-chrom}$ (**6**) gemacht [68]. Anzumerken ist, daß **44** auch durch Reaktion von Cyclohexadien-1,3 mit **40** entsteht (siehe Gl. 21).

Substituierte Alkine wie Butin-2 cyclotrimerisieren ebenfalls zu stabilem (η^6 -Hexamethylbenzol)(η^5 -indenyl)chrom (**45**) (Gl. 20).



Das Massenspektrum von **45** weist einen Molekularpeak bei $m/e=329$ mit einer Intensität von 95% auf. Das Intensitätsverhältnis des IndCr^+ - und des $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}^+$ -Fragments (70%:15%) deutet auf eine bevorzugte Abspaltung des Hexamethylbenzol-liganden hin. Das Auftreten des Fragments $\text{C}_6(\text{Me})_6\text{Cr}^+$ kann allerdings als Hinweis, daß Chrom eine stärkere Bindung zu C_6Me_6 als zu C_6H_6 ausbildet, interpretiert werden. Zur Ermittlung der Struktur von **45** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 15 wiedergegeben ist.

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
Cr-C14	2.08(1)	C17-C18	1.36(2)
Cr-C15	2.14(1)	C18-C19	1.33(1)
Cr-C13	2.183(8)	C19-C20	1.41(1)
Cr-C21	2.208(7)	C20-C21	1.45(1)
Cr-C20	2.226(6)		
Cr-C1	2.095(6)		
Cr-C2	2.131(6)		
Cr-C3	2.124(7)		
Cr-C4	2.129(7)		
Cr-C5	2.109(6)	Winkel [grad]	
Cr-C6	2.095(7)	C1-C2-C3	120.4(5)
C1-C2	1.387(9)	C3-C4-C5	120.5(6)
C1-C6	1.436(9)	C20-C13-C14	107.0(8)
C2-C3	1.417(9)	C13-C14-C15	111.8(9)
C3-C4	1.432(9)	C14-C15-C21	106.5(8)
C4-C5	1.399(9)	C17-C16-C21	118.8(8)
C5-C6	1.401(9)	C16-C17-C18	122.9(9)
C6-C12	1.54(1)	C17-C18-C19	121.5(9)
C13-C14	1.40(2)	C18-C19-C20	120.2(8)
C13-C20	1.41(1)	C19-C20-C21	117.9(6)
C14-C15	1.38(2)	C21-C20-C13	108.8(6)
C15-C21	1.47(1)	C19-C20-C13	133.2(7)
C16-C17	1.33(1)	C20-C21-C15	105.8(7)
C16-C21	1.43(1)	C16-C21-C15	136.0(7)

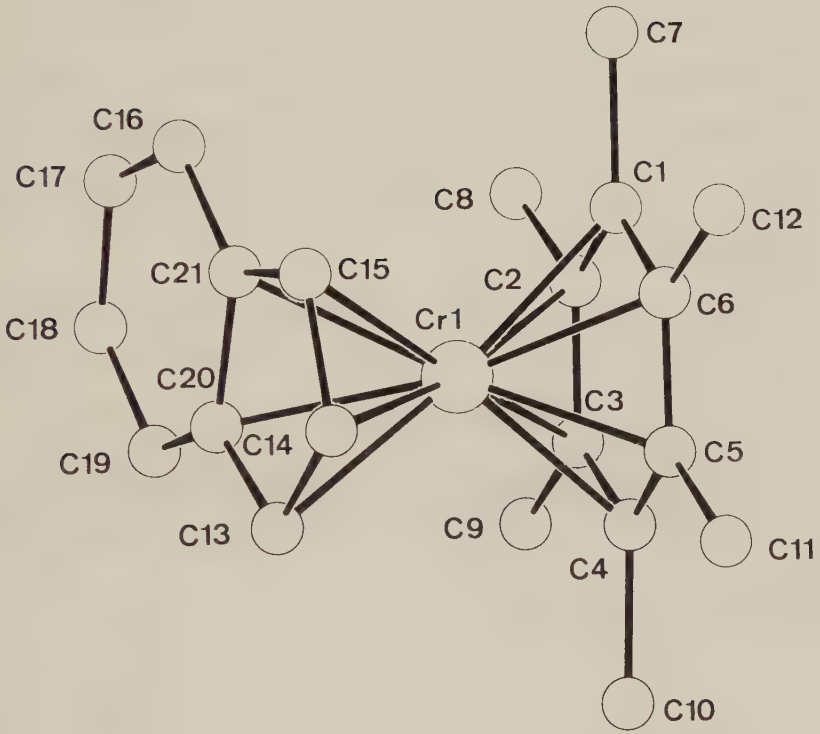


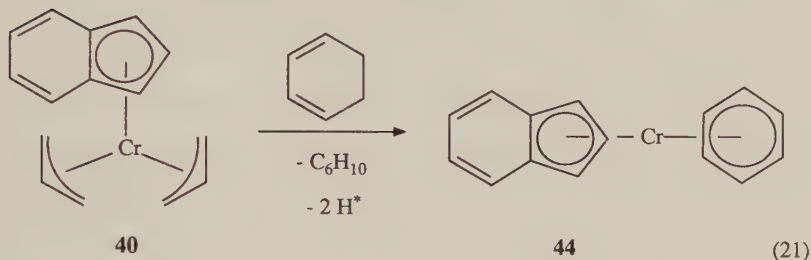
Abb. 15: Kristallstruktur von (η⁶-Hexamethylbenzol)(η⁵-indenyl)chrom (45)
mit ausgewählten Strukturparametern

Die Kristallstruktur belegt im wesentlichen die η^6 -Koordination des Aren- und die η^5 -Koordination des Indenylliganden, die allerdings nicht koplanar vorliegen (Winkel D1-Cr-D2 etwa 118°). Obwohl die Bindung C1-C2 des Arenliganden ($1.387(9) \text{ \AA}$) signifikant verkürzt ist, läßt sich eine Bindungsalternanz, wie es für einen fiktiven $\eta^{2,2,2}$ -Cyclohexatrien-Liganden vorstellbar ist, nicht nachweisen. Die mittleren Bindungsabstände Cr-C(Aren) von **45** ($2.11 \text{ \AA}$) sind vergleichbar mit denen des Bis(η^6 -benzol)chrom (**3**) ($2.13 \text{ \AA}$) [69]. Die (C-C)-Bindungen des Aren-Liganden in **45** sind mit einem Mittelwert von $1.41 \text{ \AA}$ innerhalb der Fehlergrenzen gleich und entsprechen denen von **3** ($1.42 \text{ \AA}$) [69] und sind damit gegenüber freiem Benzol ($1.39 \text{ \AA}$) [70] nur wenig aufgeweitet.

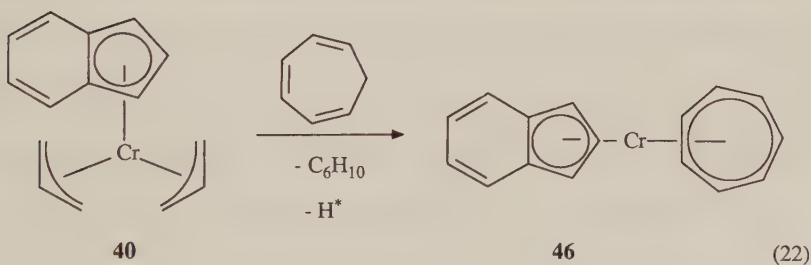
Die Cr-C(Ind)-Abstände sind im Durchschnitt um $0.1 \text{ \AA}$ kürzer als die entsprechenden Abstände bei den Indenylchromkomplexen **42** und **49b**, wobei der Cr-C14-Abstand mit $2.08(1) \text{ \AA}$ ungewöhnlich kurz ist.

Eine Cyclotetramerisierung von Ethin und Butin-2 oder die Bildung binuklearer IndCr-Zwischenstufen wurde bei der Darstellung von **44** und **45** nicht beobachtet. **44** und **45** sind sehr stabil und konnten nach 110-stündigem Erhitzen auf 100°C in n-Heptan unverändert zurückgewonnen werden.

40 reagiert mit cyclischen Polyenen unter Verlust der Allylliganden: Umsetzung von Cyclohexadien-1,3 mit **40** führt unter Abspaltung von Hexadien-1,5 zum schon beschriebenen $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-indenyl})\text{chrom}$ (**44**) (Gl. 19). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der IR- und Massen-Spektren.



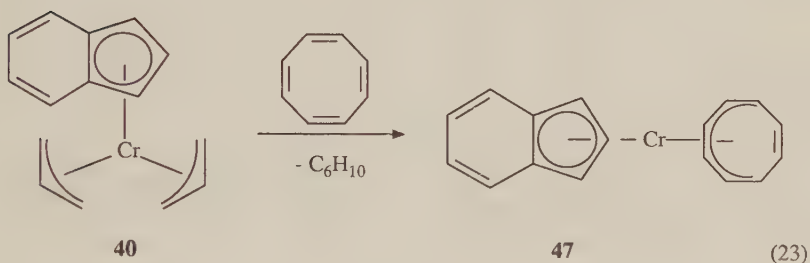
40 reagiert mit Cycloheptatrien-1,3,5 in Ether bei 0°C unter Verdrängung der Allylgruppen als Hexadien-1,5 zu einer grünen, diamagnetischen Verbindung.



Im IR-Spektrum werden mehrere Banden bei 2980, 2920, 2850, 1240, 960, 855, 815 und 800 cm^{-1} einem C_7H_7 -Liganden zugeordnet. Die Verbindung sublimiert bei 110°C im HV und zeigt in ihrem Massenspektrum einen Molekularpeak bei $m/e=258$ (100%), der $(\eta^7\text{-Cycloheptatrienyl})(\eta^5\text{-indenyl})\text{chrom}$ (**46**) zugeordnet wird. Die Bildung der Fragmente IndCr^+ (30%) und $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}^+$ (25%) mit vergleichbaren Intensitäten zeigt, daß der weitere Abbauprozess zu gleichen Teilen unter Verlust des C_7H_7 - bzw. des Ind-Liganden erfolgt. Im Massenspektrum der bekannten Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}$ wird bevorzugt der C_7H_7 -Ligand abgespalten [71]. Dies unterstützt die Annahme, daß der Ind-Ligand leichter zu dekomplexieren ist als der Cp-Ligand. **46** war einer der wenigen *mononuklearen*, diamagnetischen Komplexe, die in der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden und konnte daher durch ein ^1H -NMR-Spektrum charakterisiert werden. Das ^1H -NMR zeigt Multipletts bei $\delta=7.65$ bzw. 6.90 ppm (4H) und bei 5.05 (2H) und ein Singulett bei 3.90 ppm (1H), die den Protonen des Indenylsechs- bzw. -fünfrings zugeordnet werden. Die sieben Wasserstoffatome des C_7H_7 -Liganden erscheinen als Singulett bei 5.50 ppm und deuten auf eine schnelle Rotation des cyclischen Liganden hin.

Bei den zuletzt diskutierten Reaktionen (Gl. 21 und 22) konnten weder Disproportionierungsprodukte noch Propen oder H_2 nachgewiesen werden. Vermutlich steht der Mechanismus der metallinduzierten Wasserstoffabstraktion aus Cyclohexadien-1,3 zu Benzol in enger Relation zu der thermischen Umwandlung von **24** zu **6** (siehe Kap. 2.2.1, Abb. 11). Ähnliche Verhältnisse dürften auch bei der Reaktion von **40** mit Cycloheptatrien-1,3,5 zu $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{-Chromkomplexen}$ vorliegen: Wahrscheinlich wird ein $(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)(\eta^5\text{-Ind})\text{Cr}$ -Komplex gebildet, der über eine Hydrid-Species zum Tropylium-Chrom-Komplex **40** weiterreagiert.

Zugang zu $(\eta^6\text{-Cyclooctatetraen})(\eta^5\text{-indenyl})\text{chrom}$ (**47**) erhält man durch Reaktion von **40** mit Cyclooctatetraen-1,3,5,7 in Ether bei 0°C. Das Massenspektrum von **47** zeigt einen Molekularpeak ($m/e=271$) mit einer Intensität von 40% und Fragmente, die $\text{IndCrC}_7\text{H}_7^+$ (5%), $\text{IndCrC}_6\text{H}_6^+$ (10%), IndCr^+ (100%), Ind^+ (10%), C_8H_7^+ (5%), C_6H_6^+ (5%) und Cr^+ (100%) entsprechen. Bei der massenspektroskopischen Untersuchung des bekannten Komplexes $(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}$ beobachtete man einen ähnlichen Fragmentierungsprozeß und Bildung von $\text{CpCr}(\text{C}_7\text{H}_7)^+$ und $\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ [72].



Das IR-Spektrum von **47** zeigt Absorptionen bei 1645 cm^{-1} bzw. 1515 cm^{-1} , die einer freien $(\text{C}=\text{C})$ -Doppelbindung bzw. den komplexierten Doppelbindungen des C_8H_8 -Liganden zugeordnet werden können und deutet auf die Komplexierung nur dreier Doppelbindungen des C_8H_8 -Moleküls am Chrom hin (17 VE).

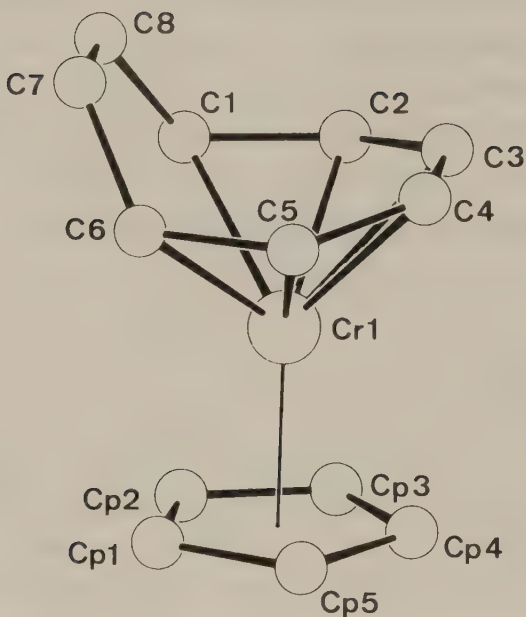


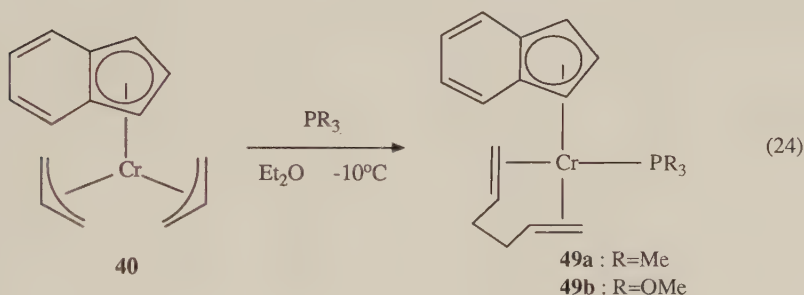
Abb. 16: Kristallstruktur von

$(\eta^6\text{-Cyclooctatetraen})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{chrom}$ (**48**) [73].

Erst kürzlich ist es in unserem Arbeitskreis gelungen, $(\eta^6\text{-Cyclooctatetraen})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{chrom}$ (**48**) durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ (**12**) mit Cyclooctatetraen-1,3,5,7 herzustellen und dessen Kristallstruktur röntgenographisch zu bestimmen. Es konnte eindeutig gezeigt werden, daß eine Doppelbindung des Cyclooctatetraen-Moleküls nicht koordiniert und vom Metallzentrum weggebeugt ist (Abb. 16).

2.6.2 Reaktionen von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom mit Triorganophosphorverbindungen

(η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (**40**) reagiert mit Trimethylphosphan bzw. -phosphit in Ether bei -10°C in Ausbeuten von 70-80% zu raumtemperaturstabilen, luftempfindlichen, rotbraunen Komplexen (Gl. 24).



Die Elementaranalysen beider Komplexe weisen auf ein 1:1-Verhältnis von Chrom zu Phosphor hin. Die IR-Spektren zeigen neben den Banden, die den Indenylliganden und Trimethylphosphan bzw. Trimethylphosphit zuzuordnen sind, Absorptionen, die komplexierten Doppelbindungen (3030 und 1470 cm^{-1}) und ($\text{sp}^3\text{-CH}_2$)-Gruppen (2800 und 2820 cm^{-1}) zugeordnet werden können. In den Massenspektren wurden Molekularpeaks geringer Intensität für (η^5 -Indenyl)(1,2,5,6- η -hexadien-1,5)(trimethylphosphan)chrom (**49a**) ($m/e=325$, 0.5%) und (η^5 -Indenyl)(1,2,5,6- η -hexadien-1,5)(trimethylphosphit)chrom (**49b**) ($m/e=373$, 0.5%) registriert. Charakteristisch für **49a** und **49b** ist auch das Auftreten von IndCrPR_3^+ , IndCr^+ , Ind^+ , PR_3^+ , Cr^+ , C_5H_7^+ - und C_3H_5^+ -Ionen. Zur Sicherung des Strukturvorschlags wurde ein Einkristall von **49b** röntgenographisch vermessen. Abb. 17 zeigt die Molekülstruktur von **49b**, wobei die Bindungslängen die η^5 -Koordination des

Indenylliganden und die 1,2,5,6- η -Koordination des aus zwei Allylgruppen entstandenen Hexadien-Moleküls nachweisen. Die Molekülstruktur von **49b** ist mit der von (η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2,5,6- η -hexadien-1,5)(trimethylphosphan)chrom (**19a**) (Abb. 7) verwandt: Der Indenylligand ist in **49b** räumlich so angeordnet, daß eine ähnliche Geometrie angenommen wird wie in **19a**, wobei sowohl die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel vergleichbar sind.

Die D-Werte sind wie folgt definiert: D1=C4-C5; D2=C8-C9; D3=C10-C12/C17-C18.

Es läßt sich feststellen, daß **40**, wie **12**, mit Trimethylphosphan und -phosphit unter reduktiver Kupplung zweier Allylgruppen zum Hexadien-Chromkomplex **49** reagiert.

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
Cr-D1	2.072	C13-C17	1.425(7)
Cr-D2	2.065	C14-C15	1.398(8)
Cr-D3	1.926	C15-C16	1.346(8)
Cr-P	2.243(1)	C16-C18	1.425(7)
Cr-C4	2.207(5)	C17-C18	1.424(6)
Cr-C5	2.162(5)		
Cr-C8	2.190(6)	Winkel [grad]	
Cr-C9	2.172(6)	D1-Cr-D2	99.2
Cr-C11	2.213(5)	D1-Cr-D3	120.5
Cr-C12	2.245(4)	D2-Cr-D3	124.0
Cr-C10	2.226(5)	P-Cr-D3	114.4
Cr-C18	2.324(4)	P-Cr-D2	96.1
Cr-C17	2.345(5)	P-Cr-D1	96.9
P-O1	1.601(3)	C7-C8-C9	121.6(5)
P-O2	1.615(3)	C6-C7-C8	110.3(5)
P-O3	1.612(3)	C5-C6-C7	108.5(5)
C4-C5	1.387(7)	C4-C5-C6	123.0(5)
C5-C6	1.514(8)	C20-C13-C14	107.0(8)
C6-C7	1.50(1)	Cr-P-O1	114.8(1)
C7-C8	1.496(8)	Cr-P-O3	121.8(1)
C8-C9	1.407(8)	C11-C10-C18	108.7(4)
C10-C11	1.394(7)	C10-C11-C12	108.7(4)
C10-C18	1.430(7)	C12-C17-C18	108.7(4)
C11-C12	1.412(8)	C12-C17-C13	132.3(4)
C12-C17	1.415(6)	C10-C18-C11	106.3(4)
C13-C14	1.348(7)	C10-C18-C16	134.5(4)

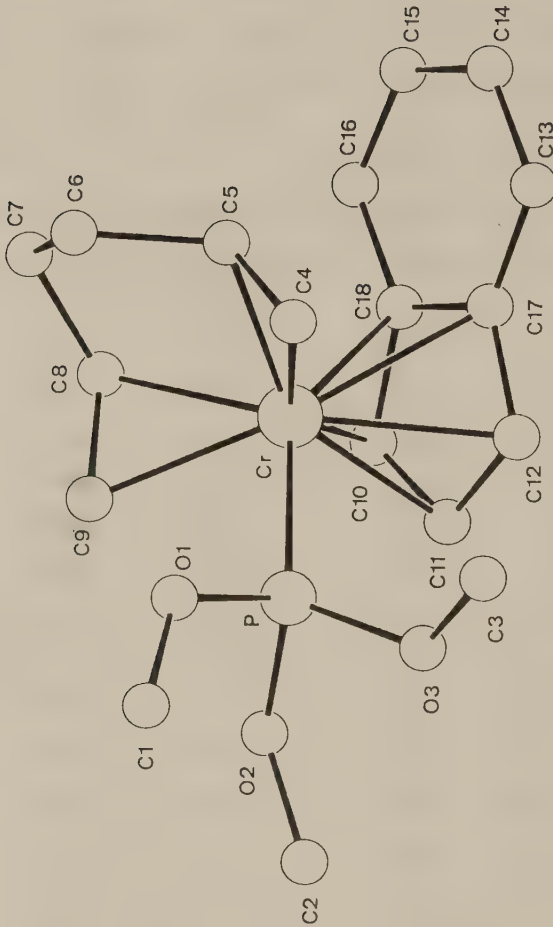
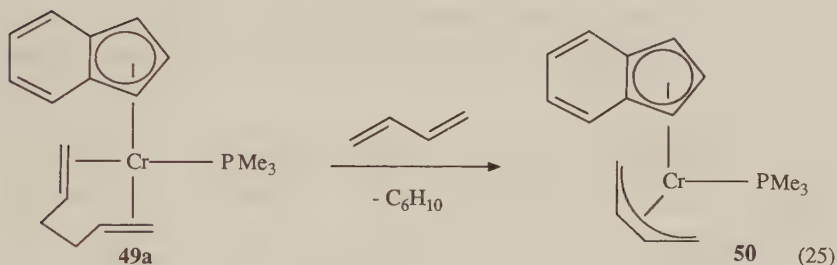


Abb. 17: Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-Indenyl})(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})\text{-(trimethylphosphit)chrom}$ (**49b**) mit ausgewählten Strukturparametern

2.6.2.1 Reaktion von $(\eta^5\text{-Indenyl})(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_{10})(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{Cr}$ mit Butadien-1,3

Die beobachteten Fragment-Intensitäten in den Massenspektren wiesen darauf hin, daß Hexadien aus **49** leicht dekomplexiert wird. Daher wurde überprüft, ob eine Substitution durch Butadien-1,3 - wie bei **19** - stattfinden kann.

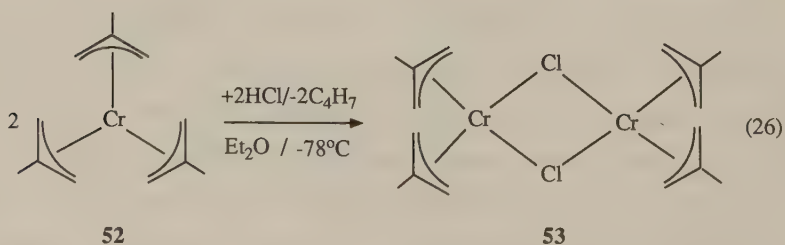


49a reagiert mit überschüssigem Butadien-1,3 bei 0°C unter Abspaltung von Hexadien-1,5 (74% d.Th.) zu dunkelgrün gefärbtem $(\eta^5\text{-Indenyl})(\eta^4\text{-butadien})\text{-}(\text{trimethylphosphan})\text{chrom}$ (**50**). Im Massenspektrum wurde kein Molekülpeak beobachtet, sondern nur die Fragmentionen, die auf $\text{IndCr}(\text{PMe}_3)^+$, $\text{IndCr}(\text{C}_4\text{H}_6)^+$, $\text{IndCr}, \text{PMe}_3^+$, C_4H_6^+ und Cr^+ hinweisen. Im IR-Spektrum treten Absorptionen bei 3030 und 1470 cm^{-1} auf, die komplexiertem Butadien zugeordnet werden. Ein indirekter Hinweis auf die Verdrängung des Hexadien-Moleküls ist dadurch gegeben, daß im IR-Spektrum keine von den $(\text{sp}^3\text{-CH}_2)\text{-}$ Gruppen des Hexadiens herrührende Bande (2800 cm^{-1}) auftritt. Durch die Verdrängung des Hexadienliganden wurde gezeigt, daß **49** als Quelle für $(\eta^5\text{-Ind})\text{Cr}(\text{PR}_3)_3$ -Rumpfkomplexe, in der formal zwei freie Koordinationsstellen vorliegen, gelten kann (vgl. Kap. 2.2).

2.7 Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -2-methylallyl)chrom und (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -2-methylallyl)chrom

Wurden bisher nur Verbindungen mit substituierten Cp-Liganden behandelt, so soll hier die Darstellung einiger Vertreter mit substituierten Allylgruppen diskutiert werden. Vorversuche zeigten, daß $(\text{CpCrCl}_2)_2$ (**11**) wider Erwarten keine geeignete Ausgangsverbindung darstellt: So reagiert **11** z.B. mit Methylmagnesiumchlorid in Ether bei -50°C nicht zu (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -2-methylallyl)chrom (**51**), sondern zu Tris(η^3 -2-methylallyl)chrom (**52**), das als rotes, paramagnetisches Öl in 30% Ausbeute erhalten wurde.

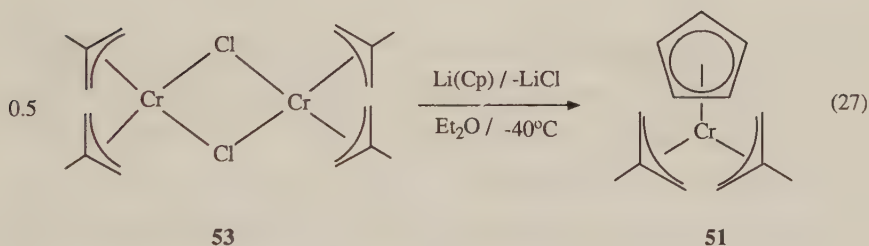
Eine erfolgreiche Synthese von **51** gelang dagegen durch die Umsetzung von Di(μ -chloro)bis[bis(η^3 -2-methylallyl)]dichrom (**53**) mit CpLi. **53** wird als rotbraunes Pulver durch Reaktion von wärmeempfindlichem Tris(η^3 -2-methylallyl)chrom (**52**) mit äquimolaren Mengen Chlorwasserstoff-Gas in einer Ausbeute von 90% gebildet. **53** ist paramagnetisch, zersetzt sich bei -20°C und entflammt spontan bei Kontakt mit Sauerstoff.



Es liegt vermutlich dimer mit zwei verbrückenden Chloratomen vor. Diese Annahme wird durch das Auftreten eines Molekularpeaks bei $m/e=394$ (0.5%) im Massenspektrum

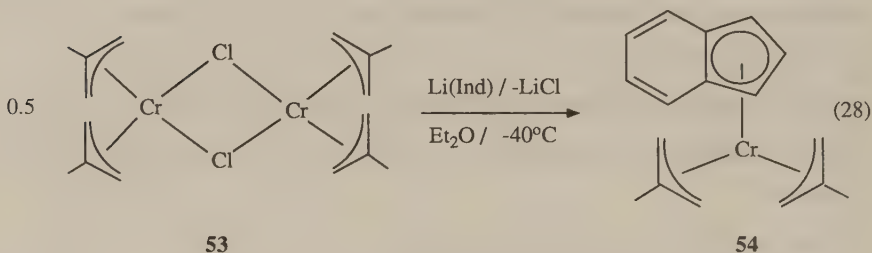
unterstützt. Der weitere Abbauprozess ist charakterisiert durch sukzessiven Verlust der Methallylgruppen, wobei niedermolekulare Massen wie C_3H_7^+ (70%), $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4^+$ (100%) und HCl^+ (10%) mit hohen Intensitäten auftreten (siehe auch Kap. 2.3, Verbindung 29). Vermutlich als ein Produkt einer im Massenspektrometer induzierten Disproportionierung tritt bei $m/e=217$ $[\text{Tris}(\eta^3\text{-2-methylallyl})\text{chrom}]^+$ (10%) auf, das, wie erwartet, der Fragmentierung zu $[\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4]_2\text{Cr}^+$ (50%) und $[\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{Cr}]^+$ (80%) unterliegt.

53 reagiert mit Cyclopentadienyllithium in Ether bei -40°C in 40% Ausbeute zu einem rotvioletten, thermolabilen Öl, das sich oberhalb von -20°C unter Grünfärbung zersetzt.



Im IR-Spektrum sind charakteristische Absorptionsbanden für die η^3 -Methallylliganden (2940 , 1480 und 580 cm^{-1}), für die Methylgruppen (2860 , 2810 und 1375 cm^{-1}) und für den Cp-Liganden (3080 , 1095 , 1010 und 790 cm^{-1}) zu erkennen, während im Massenspektrum ein Molekularpeak ($m/e=227$, 2%) von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-bis}(\eta^3\text{-methallyl})\text{chrom}$ (**51**) beobachtet wurde.

53 wurde auch mit Indenyllithium umgesetzt. Die Reaktion führt bei -40°C in Ether in 40% Ausbeute zu einem violetten, thermolabilen Öl, das sich oberhalb von -20°C zersetzt.

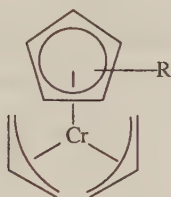


Im IR wurden charakteristische Absorptionsbanden bei 3060 , 1440 und 740 cm^{-1} für einen η^5 -Indenylliganden, bei 2960 - 2860 und 1375 cm^{-1} für die Methylgruppen und bei 1480 und 1210 cm^{-1} für die η^3 -Methallyliliganden beobachtet. Ein Molekularpeak der Verbindung konnte im Massenspektrum nicht erhalten werden, jedoch weist ein peak bei $m/e=167$ auf ein Indenyl-Chromfragment hin. Mit $(\eta^5\text{-Indenyl})\text{bis}(\eta^3\text{-methallyl})\text{chrom}$ (**27**) wurde eine Verbindung dargestellt, die sowohl cyclopentadienyl-, als auch allyl-substituiert ist.

3 Zusammenfassung

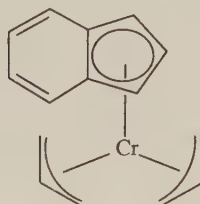
In dieser Arbeit wurde der Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität von $(\eta^5\text{-Organyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom-Komplexen}$ untersucht.

Umsetzungen von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{CrCl}]_2$ mit substituierten Cp-Lithiumsalzen führten in Ausbeuten von 70% zu den paramagnetischen, thermolabilen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{-chrom-Komplexen}$ (**12**, **30**, **31**, **32** und **33**) und mit Indenyllithium zu $(\eta^5\text{-Indenyl})\text{-bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ (**40**).



12, 30, 31, 32, 33

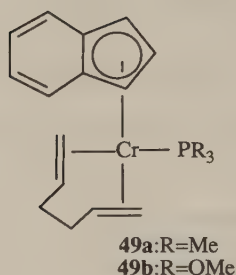
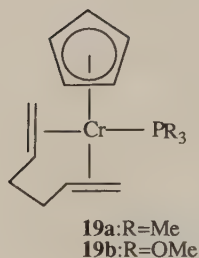
R=H, Me, t-Bu, CMe₂Ph, Me₅



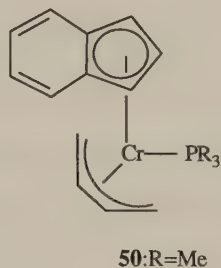
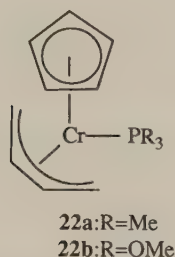
40

Im Gegensatz dazu waren ähnliche Reaktionen mit Fluorenyllithium bzw. Trityl- und Tetraphenyl-Cp-Li nicht erfolgreich; im ersten Fall wurden Redoxprodukte erhalten und bei den letztgenannten wurden Chromocen-Analoga isoliert.

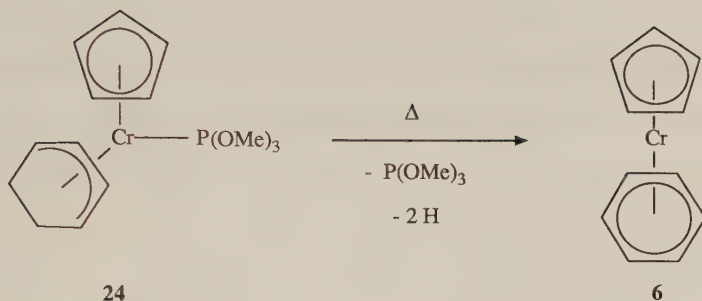
Triorganophosphorverbindungen reagieren sowohl mit **12** (R=H) als auch mit **40** unter reduktiver Kupplung der beiden Allylgruppen zu den stabilen (Hexadien-1,5)-Chromkomplexen **19** und **49**. Die Kristallstruktur von **49b** wurde röntgenographisch gesichert (Abb. 17).



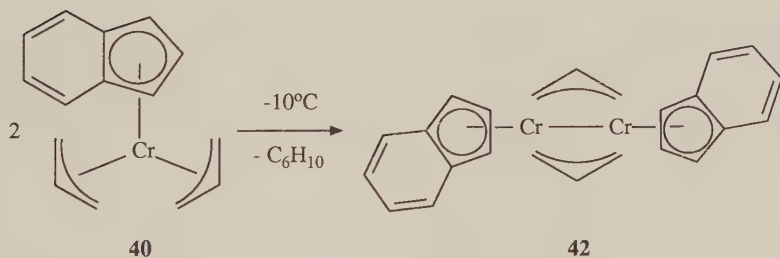
Der Hexadien-Ligand läßt sich aus den Komplexen **19** und **49** durch überschüssiges Butadien-1,3 verdrängen, und es entstehen die (η^4 -Butadien)-Chromkomplexe **22** und **50**. Durch Umsetzung von $\text{CpCr}(\text{PR}_3)\text{Cl}_2$ mit Magnesiumbutadien ist eine bequemere Darstellung von **22** möglich.



19b reagiert mit Cyclohexadien-1,3 unter Bildung eines (η^4 -Cyclohexadien)-Chromkomplexes (**24**), der unter Verlust des Phosphit-Liganden einer thermischen Umwandlung zu (η^6 -Benzol)(η^5 -cyclopentadienyl)chrom (**6**) unterliegt.

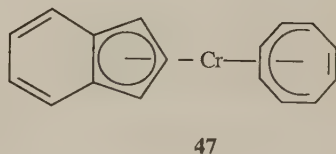
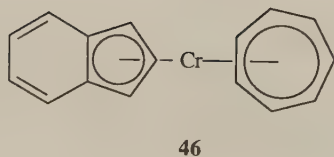
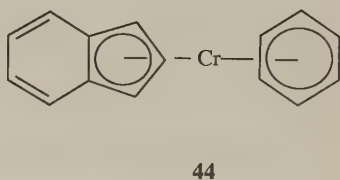
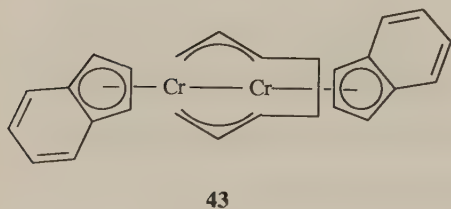


$\text{Cp}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cr}$ (**12**) und $(\eta^5\text{-Ind})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cr}$ (**40**) zersetzen sich in Abwesenheit anderer Reaktionspartner oberhalb von -20°C unter Dimerisation. Im Falle des binuklearen Indenylchromkomplexes **42** konnte die verbrückende Anordnung zweier η^3 -Allylgruppen röntgenographisch gesichert werden (siehe Abb. 13).

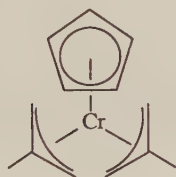
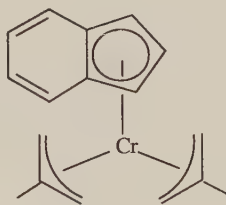


Die $(\text{Cp-R})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{-Cr}$ -Komplexe (**30**, **31**, **32** und **33**) sind gegenüber Ethen katalytisch inaktiv. Eine mit **12** vergleichbare Aktivität zeigt jedoch der Indenylkomplex **40**. Mit reaktiven Alkenen und Alkinen reagieren die Komplexe auf stöchiometrische

Weise unter Verdrängung der Allylgruppen als Hexadien-1,5. So erhält man aus der Umsetzung mit Butadien-1,3 binukleare, diamagnetische Verbindungen, die eine überbrückende η^3, η^3 -Octadiendiyl-Kette enthalten (z.B. **43**), während Alkine unter Cyclotrimerisierung zu $(\eta^6\text{-Aren})$ -Chromkomplexen (z.B. **44**), Cycloheptatrien-1,3,5 zu $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ -Chromkomplexen (z.B. **46**) und Cyclooctatetraen-1,3,5,7 zu $(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)$ -Chromkomplexen (**47**) reagieren.



Komplexe mit substituierten η^3 -Allylgruppen (z.B. **51** und **54**) werden durch Umsetzung von $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{bis}[\text{bis}(\eta^3\text{-2-methylallyl})]\text{dichrom}$ (**53**) mit der entsprechenden Organo-Lithium-Verbindung erhalten. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von $(\text{CpCrCl}_2)_2$ mit Methallylmagnesiumhalogenid nicht zu **51**, sondern zu $\text{Tris}(\eta^3\text{-methallyl})\text{chrom}$ (**52**).

**51****54**

4 Experimenteller Teil

4.1 Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen

Fast alle metallorganischen Verbindungen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, sind luft-, feuchtigkeits- und teilweise temperaturempfindlich. Alle Reaktionen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

4.1.1 Lösemittel

Diethylether, Tetrahydrofuran, Pentan und Toluol wurden mit Diethylmagnesium, Hexan und Heptan mit CaCl_2 getrocknet. Alle Lösemittel wurden vor Verwendung unter Argon oder im Vakuum umkondensiert.

4.1.2 Metallorganika

Chromocen (**5**) [10], $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{dichloro}[\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})]\text{dichrom}$ (**11**) [23], $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{bis}[\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})]\text{dichrom}$ (**29**) und $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{-bis}[\text{bis}(\eta^3\text{-2-methylallyl})]\text{dichrom}$ (**53**) [20] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Grignardverbindungen wurden nach [74], [75] erhalten, die Alkalimetallverbindungen von Cyclopentadien, Inden, Fluoren und Naphthalin durch Umsetzung dieser mit n-Butyllithium oder den reinen Alkalimetallen. Der Arbeitsgruppe Prof. Bogdanović danke ich für die Überlassung von Magnesiumbutadien und Magnesiumanthracen, der Arbeitsgruppe Prof. Bönemann für Tritylcyclopentadienylnatrium und Herrn Dipl.-Chem. R. Nolte für (2-Phenyl-isopropyl)cyclopentadienyllithium.

4.1.3 Organische und anorganische Reagentien

Alle Alkyl- und Allylverbindungen wurden über P_4O_{10} getrocknet und destilliert oder umkondensiert. Alkene wie Butadien, Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen und Alkine wie Ethin und Butin wurden über NaAlEt_4 getrocknet. Ethen (Fa. Chemische Werke Hüls,

metallorganisch gereinigt, reinst) wurde direkt eingesetzt. Cyclopentadien und Methylcyclopentadien wurden durch Thermolyse ihrer Dimeren erhalten, tert-Butylcyclopentadien nach [76], Pentamethylcyclopentadien nach [77]. Tetraphenylcyclopentadien wurde von der Fa. Aldrich bezogen. Inden wurde zur Reinigung destilliert, Fluoren aus einer mit Aktivkohle behandelten Lösung umkristallisiert. Trimethylphosphan wurde nach [78] hergestellt. Trimethylphosphit (Fa. Aldrich), Methyl-diphenylphosphan (Fa. Strem) und 1,2-Bis(dimethylphosphano)-ethan (Fa. Ventron) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das für die Synthese der Chrom-Komplexe notwendige CrCl_3 wurde von der Fa. Ventron bezogen. HCl (Fa. BASF) wurde aus einer Stahldruckflasche entnommen und direkt eingesetzt.

4.2 Instrumentelle Analytik

4.2.1 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim-Ruhr, durchgeführt.

4.2.2 Massenspektroskopie

Massenspektren von festen und flüssigen Proben wurden unter fraktionierender Verdampfung mit einem Massenspektrometer CH-5 von Varian durch Elektronenstoßionisation (70 eV) aufgenommen. Durch Auswertung der gespeicherten Spektrenserien war eine gute Kontrolle von Probenhomogenität und eventuell eintretender Zersetzung gewährleistet [79].

4.2.3 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet-FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, als KBr-Presslinge vermessen. In den

Versuchsbeschreibungen wird die Intensität der Banden abgekürzt angegeben mit: w = schwach, m = mittel und s = stark.

4.2.4 NMR-Spektroskopie

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften der dargestellten Chromkomplexe mußte auf die nuklearmagnetische Resonanzspektroskopie weitgehendst verzichtet werden. NMR-Spektren von diamagnetischen Verbindungen wurden mit einem AC-200 FT-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker aufgenommen.

4.2.5 Kristallstrukturanalysen

Die Strukturanalysen wurden mit einem CAD-4-Einkristalldiffraktometer durchgeführt. Apparative und rechnerische Einzelheiten, inzwischen teilweise weiterentwickelt, sind in der Literatur aufgeführt [80], [81].

4.3 Sonstige physikalische Messungen

4.3.1 Gaschromatogramme

Diese wurden unter Verwendung von Glaskapillarsäulen mit verschiedenartigen stationären Phasen (Squalan, Methylsilikon, Polyethylenglykol etc.) in kommerziell erhältlichen, mit Flammenionisationsdetektoren ausgestatteten Geräten mit H_2 oder N_2 als Trägergas erstellt [82], [83].

4.3.2 Magnetische Waage

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mit einer im Institut entwickelten magnetischen Waage durchgeführt (im wesentlichen Bauteile der Fa. Varian, Feldstärke 9000 Gauß).

4.4 Beschreibung der Versuche

4.4.1 Darstellung der (η^5 -Cyclopentadienyl)-Chromkomplexe

4.4.1.1 Di(μ -chloro)dichloro[bis(η^5 -cyclopentadienyl)]dichrom (11)

Umsetzung von Chromocen (**5**) mit trockenem, überschüssigem HCl-Gas führte in fast quantitativer Ausbeute zu Di(μ -chloro)dichloro[bis(η^5 -cyclopentadienyl)]dichrom (**11**). Die angegebene Arbeitsvorschrift stellt eine verbesserte Version des veröffentlichten Verfahrens [23] dar:

20 g (110 mmol) Chromocen (Vorsicht: Selbstentzündlich an Luft!) löste man in 1 l Pentan bei 0°C und setzte unter kräftigem Rühren mit trockenem HCl-Gas um. Es bildete sich augenblicklich ein pentanunlöslicher, grüner Niederschlag. Die Reaktion wurde abgebrochen, sobald die rote Farbe des in Pentan gelösten Chromocens verschwand. Vermutlich aufgrund seiner Unlöslichkeit in Pentan unterlag das gebildete Di(μ -chloro)dichlorobis[(η^5 -cyclopentadienyl)]dichrom keiner weiteren Umsetzung mit HCl. Nach Beendigung der Reaktion wurde der verbliebene, grüne Rückstand durch dreimaliges Waschen bei RT mit je 100 ml Pentan und anschließendem Abfiltrieren mit einer Tauchfritte von überschüssiger HCl, Cyclopentadienyldimeren und eventuellen Resten von Chromocen befreit. Nach der Trocknung im HV isolierte man ein grünes Pulver, das wenig sauerstoffempfindlich, jedoch außerordentlich hydrolyseempfindlich war. Das Produkt war für weitere, präparative Zwecke von ausreichender Reinheit. Ausbeute: 18.6 g (90% d. Th.). Zersetzungstemperatur: > 250°C.

Elementaranalyse: $C_{10}H_{10}Cl_4Cr_2$ (375.99 g mol⁻¹)

Ber. C 31.95 H 2.68 Cl 37.71 Cr 27.66

Gef. C 31.88 H 2.75 Cl 37.82 Cr 27.58

4.4.1.2 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom (12)}$

5.64 g (15 mmol) $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{dichloro}[\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})]\text{dichrom}$ wurden in 250 ml Ether suspendiert und auf -50°C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden 233 ml (70 mmol) einer 0.3 molaren Allylmagnesiumbromid-Lösung in Ether binnen vier h zutropft, wobei eine Farbänderung von Dunkelgrün nach Orange stattfand. Man ließ 12h nachreagieren, trennte von ausgefallenen Mg-Halogeniden ab, entfernte Ether bei -35°C im HV und extrahierte den Rückstand bei -30°C mit ca. 0.5 l Pentan. Aus Pentan erhielt man bei -78°C orangefarbene Kristalle, die im HV (-30°C) getrocknet wurden. Ausbeute: 4.18 g (70% d. Th.). Zersetzungstemperatur: -20°C .

Spektroskopische Daten: identisch mit 4.4.3.

4.4.1.3 Reaktion von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ mit Butadien-1,3

Zu einer Lösung von 1.0 g (5 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ in Ether fügte man bei -30°C einen 10-fachen Überschuß Butadien, ließ auf -5°C erwärmen und 12h reagieren. Die orange Lösung färbte sich braun. Daraufhin wurden alle flüchtigen Bestandteile im ÖV abkondensiert und durch ein GC analysiert. Der braune Rückstand wurde in wenig Pentan aufgenommen, filtriert und auf -78°C gekühlt. Man erhielt braunschwarze Kristalle von $\text{Bis}[\mu\text{-(1,2,3,6,7,8-}\eta\text{-octadiendiyl-1,6)}]\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dichrom (14)}$, die isoliert und im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 0.62 g (72% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 130°C .

IR- und MS-Daten: identisch mit 4.4.1.4.

GC (Kondensat): 0.34g (4.1 mmol; 83% d.Th.) Hexadien-1,5.

4.4.1.4 Bis[μ -(1,2,3,6,7,8- η -octadiendiyl-1,6)]bis(η^5 -cyclopentadienyl)dichrom (14)

1.40 g (3.7 mmol) Di(μ -chloro)dichloro[bis(η^5 -cyclopentadienyl)]dichrom wurden in 300 ml THF suspendiert und bei RT zwei h gerührt. Es entstand eine blaue Lösung, deren Farbe vom gebildeten, monomeren THF-Addukt herrührte. Magnesiumbutadien (1.73 g (7.8 mmol) $C_4H_6Mg(THF)_2$) wurde bei $-78^\circ C$ zugegeben, das Reaktionsgemisch wurde einen Tag gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im ÖV bei $0^\circ C$ abgezogen. Der braune Rückstand wurde dreimal mit je 100 ml Pentan extrahiert, die rotbraune Lösung auf die Hälfte eingeeengt und auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Es fielen braunschwarze Kristalle aus, die für analytische Zwecke nochmals aus wenig Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 0.35 g (55% d. Th.). Zersetzungstemperatur: $120^\circ C$.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{22}Cr_2$ ($342.36 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 63.15 H 6.48 Cr 30.37

Gef. C 62.72 H 7.01 Cr 30.20

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, Cp})$	3090 (m)
	$\nu(\text{CH, Allyl})$	3030 (m)
	$\nu(\text{CH, CH}_2)$	2960-2820 (m)
	$\nu(\text{CC, Allyl})$	1440 (m)
	$\nu(\text{CC, Cp})$	1430 (s)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	1105 (m)
	$\delta(\text{CH, Cp})$	1000 (s)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	810 (s)
	$\delta(\text{CH, Allyl})$	785 (s)

MS:	342	(M ⁺ , 15%)	117	(CpCr ⁺ , 70)
	286	(M ⁺ -C ₄ H ₈ , 20)	52	(Cr ⁺ , 60).
	182	(Cp ₂ Cr ⁺ , 100)		

Magnetische Waage: Diamagnetisch.

4.4.1.5 Reaktion von (η⁵-Cyclopentadienyl)bis(η³-allyl)chrom mit Ethin

Eine Lösung von 3.98 g (20 mmol) (η⁵-Cyclopentadienyl)bis(η³-allyl)chrom in 200 ml Ether wurde bei -40°C unter kräftigem Rühren mit Ethin gesättigt. Unter Ethinatmosphäre ließ man im Verlauf von 8 h die Temperatur auf -5°C steigen und 24 h nachreagieren, wobei die orange Farbe der Lösung sich nur unwesentlich änderte. Anschließend wurden alle im ÖV flüchtigen Bestandteile abkondensiert und durch ein GC analysiert. Der rote, viskose Rückstand wurde sublimiert. Nach Umkristallisation aus wenig Pentan erhielt man feine, gelborange Kristalle von (η⁶-Benzol)(η⁵-cyclopentadienyl)chrom (6), die isoliert und im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 2.40 g (61% d. Th.). Sublimationstemperatur: 70°C (10⁻⁴mbar).

Elementaranalyse: C₁₁H₁₁Cr (195.21 g mol⁻¹)

Ber. C 67.68 H 5.68 Cr 26.64

Gef. C 67.59 H 5.63 Cr 26.71

IR (KBr, RT, cm ⁻¹):	v(CH, Cp)	3100 (w)
	v(CH, C ₆ H ₆)	3060 (w)
	v(CC, Cp)	1405 (m)
	γ(CH, Cp)	1100 (s)
	δ(CH, Cp)	1000 (s)

$\delta(\text{CH}, \text{C}_6\text{H}_6)$	980 und 955 (s)
$\gamma(\text{CH}, \text{C}_6\text{H}_6)$	780 (s)

MS: 195 (M^+ , 40%)
 117 (CpCr^+ , 100)
 52 (Cr^+ , 70).

GC (Kondensat): 1.31 g (16 mmol; 80% d. Th.) Hexadien-1,5.

4.4.1.6 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})\text{-}$ (trimethylphosphan)chrom (19a)

Eine Lösung von 1.50 g (7.5 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ in 100 ml Ether wurde bei -30°C mit 0.61 g (8 mmol) Trimethylphosphan versetzt. Im Verlauf von 16h ließ man das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmen, wobei ein Farbwechsel von Orangerot nach Grün stattfand. Ether und überschüssiges Trimethylphosphan wurden im ÖV entfernt, der Rückstand in Pentan gelöst und die Lösung filtriert. Die klare, olivgrüne Lösung wurde auf -78°C gekühlt, wobei die Verbindung in Form dunkelgrüner Kristalle ausfiel, die isoliert und im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 1.86 g (90% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 80°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{PCr}$ ($275.32 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 61.08 H 8.79 P 11.25 Cr 18.89

Gef. C 60.91 H 8.89 P 11.10 Cr 18.98

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, Cp})$	3100 (w)
	$\nu(\text{CH, Dien})$	3020 (w)
	$\nu(\text{CH, Phosphan})$	2920 (w)
	$\nu(\text{CC, Dien})$	1470 Schulter
	$\delta(\text{CH, Phosphan})$	1465 (m)
	$\nu(\text{CC, Cp})$	1420 (m)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	1120 (m)
	$\gamma(\text{CH, Phosphan})$	950 (s)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	800 (s)

MS:	275	(M^+ , 5%)	76	(PMe_3^+ , 20)
	193	($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$, 60)	52	(Cr^+ , 40).
	117	(CpCr^+ , 100)		

Magnetische Waage: μ_B 1.9 (paramagnetisch, ein ungepaartes Elektron)

4.4.1.7 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})\text{-}$ (trimethylphosphit)chrom (19b)

Eine Lösung von 1.50 g (7.5 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ in 100 ml Ether wurde bei -30°C mit 0.99 g (8 mmol) Trimethylphosphit versetzt. Im Verlauf von 16h ließ man das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmen, wobei ein Farbwechsel von Orangerot nach Grün zu beobachten war. Ether und überschüssiges Trimethylphosphit wurden im ÖV entfernt, der Rückstand in Pentan gelöst und die Lösung filtriert. Die klare, olivgrüne Lösung wurde auf -78°C gekühlt, wobei die Verbindung in Form dunkelgrüner, nadelförmiger Kristalle ausfiel, die isoliert und im HV getrocknet wurde. Ausbeute: 2.06 g (89% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 80°C .

Elementaranalyse: $C_{14}H_{24}PO_3Cr$ (323.31 $g\cdot mol^{-1}$)

Ber. C 52.01 H 7.48 P 9.58 Cr 16.08

Gef. C 52.12 H 7.56 P 9.50 Cr 16.14

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(CH, Cp)$	3100 (w)
	$\nu(CH, Dien)$	3040 (m)
	$\nu(CH, Phosphit)$	2940 (m)
	$\nu(CH, CH_2)$	2840 (m)
	$\nu(CC, Dien)$	1480 Schulter
	$\delta(CH, Phosphit)$	1450 (s)
	$\nu(CC, Cp)$	1440 (s)
	$\gamma(CH, Cp)$	1120 (m)
	$\nu(PO, Phosphit)$	1040 (m)
	$\gamma(CH, Cp)$	805 (s)
	$\nu(PO, Phosphit)$	760 und 700 (s)

MS:	323	(M^+ , 1%)
	241	($M^+ - C_6H_{10}$, 20)
	182	(Cp_2Cr^+ , 30)
	117	($CpCr^+$, 60).

4.4.1.8 $Bis(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})[bis(\mu\text{-(1,2,5',6'-}\eta\text{)-hexadien-1,5})]\text{-bis(methyldiphenylphosphan)dichrom (20)}$

Eine Lösung von 1.50 g (7.5 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})bis(\eta^3\text{-allyl})chrom$ in 100 ml Ether wurde bei $-30^\circ C$ mit 1.60 g (8 mmol) Methyldiphenylphosphan versetzt. Im Verlauf von 24h ließ man das Reaktionsgemisch auf $0^\circ C$ erwärmen, wobei ein Farbwechsel von Orangerot nach Gelb stattfand. Ether und überschüssiges Methyldiphenylphosphan

wurden im HV entfernt, der Rückstand in Pentan gelöst und die Lösung filtriert. Die klare, gelbe Lösung wurde auf -78°C gekühlt, wobei die Verbindung in Form feiner, zitronengelber Kristalle ausfiel, die isoliert und im HV getrocknet wurde. Ausbeute: 2.41 g (80% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 80°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{Cr}_2$ (798.91 gmol^{-1})

Ber. C 72.16 H 7.06 P 7.75 Cr 13.02

Gef. C 72.05 H 7.02 P 7.86 Cr 12.96

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, Cp})$	3080 (m)
	$\nu(\text{CH, Dien})$	3000 (w)
	$\nu(\text{CH, Phosphan})$	2920 (m)
	$\nu(\text{CH, CH}_2)$	2820 (m)
	$\nu(\text{CC, Phenyl})$	1590 (w)
	$\nu(\text{CC, Dien})$	1480 (w)
	$\delta(\text{CH, Phosphan})$	1435 und 1270 (s)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	815 (s)

MS: 317 ($\text{CpCrPPh}_2\text{Me}^+$, 1%)

200 (PPh_2Me^+ , 100)

117 (CpCr^+ , 50).

Ein Molekülpeak (M^+) wurde wegen Zersetzung unterhalb der Verdampfungstemperatur nicht beobachtet.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch, in C_6H_6):

Ber. 798.9 Gef. 782

Magnetische Waage: μ_B 2.7 (paramagnetisch, zwei ungepaarte Elektronen)

**4.4.1.9 (η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2- η -hexadien-1,5)-
(1,2-bis(dimethylphosphano)ethan-*P,P'*)chrom (21)**

Eine Lösung von 1.50 g (7.5 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom in 100 ml Ether wurde bei $-30^\circ C$ mit 1.20 g (8 mmol) 1,2-Bis(dimethylphosphano)ethan versetzt. Im Verlauf von 16h ließ man das Reaktionsgemisch auf $0^\circ C$ erwärmen, wobei ein Farbwechsel von Orangerot nach Braun stattfand. Ether und überschüssiges Phosphan wurden im HV entfernt, der Rückstand in Pentan gelöst und die Lösung filtriert. Die klare, braune Lösung wurde auf $-78^\circ C$ gekühlt, wobei die Verbindung in Form braunschwarzer Kristalle ausfiel, die isoliert und im HV getrocknet wurde. Ausbeute: 2.36 g (90% d. Th.). Zersetzungstemperatur: $80^\circ C$.

Elementaranalyse: $C_{17}H_{31}P_2Cr$ (349.38 $g\,mol^{-1}$)

Ber. C 58.44 H 8.94 P 17.73 Cr 14.88

Gef. C 58.63 H 8.62 P 17.87 Cr 14.76

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(CH, Cp)$	3100 (w)
	$\nu(CH, Dien)$	3060 (w)
	$\nu(CH, Phosphan)$	2960 (m)
	$\nu(CH, CH_2)$	2840 (m)
	$\nu(CC, C=C_{frei})$	1635 (m)

$\nu(\text{CC}, \text{C}=\text{C}_{\text{kompl.}})$	1535 (w)
$\delta(\text{CH}, \text{Cp})$	1005 (m)
$\delta(\text{CH}, \text{C}=\text{C}_{\text{frei}})$	990 und 905 (s)

MS: 349	(M^+ , 1%)	52	(Cr^+ , 50)
267	($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$, 30)	41	(C_3H_5^+ , 100).
67	(C_5H_7^+ , 70)		

Magnetische Waage: μ_B 1.8 (paramagnetisch, ein ungepaartes Elektron)

4.4.1.10 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-butadien-1,3})\text{-}$ (trimethylphosphan)chrom (22a)

Zu einer Lösung von 1.79 g (6.5 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{-}(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})(\text{trimethylphosphan})\text{chrom}$ in 100 ml Ether gab man einen 10-fachen Überschuß Butadien-1,3 und rührte 48h bei 0°C , dabei war ein allmählicher Farbwechsel von Tiefgrün nach Rotorange zu beobachten. Alle im ÖV flüchtigen Bestandteile wurden abkondensiert und der feste Rückstand mit Pentan extrahiert. Die rote Lösung wurde auf -78°C abgekühlt, wobei das Produkt in Form rubinroter Nadeln ausfiel, die isoliert und im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 1.45 g (90% d. Th.).

IR- und MS-Daten: identisch mit 4.4.1.12.

4.4.1.11 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-butadien-1,3})\text{-}$ (trimethylphosphit)chrom (22b)

Zu einer Lösung von 2.26 g (7 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})(\text{trimethylphosphit})\text{chrom}$ in 100 ml Ether gab man einen 10-fachen Überschuß Butadien-1,3 und rührte 48h bei 0°C , dabei war ein allmählicher Farbwechsel von Tiefgrün nach

Rotorange zu beobachten. Alle im ÖV flüchtigen Bestandteile wurden abkondensiert und der feste Rückstand mit Pentan extrahiert. Die rote Lösung wurde auf -78°C abgekühlt, wobei das Produkt in Form roter Nadeln ausfiel, die isoliert und im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 1.86 g (90% d. Th.).

IR- und MS-Daten: identisch mit **4.4.1.13**.

4.4.1.12 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -butadien)(trimethylphosphan)chrom (22a)

1.88 g (5 mmol) $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{dichloro}[\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})]\text{dichrom}$ wurden in 300 ml THF suspendiert. Durch Zugabe von 0.84 g (11 mmol) Trimethylphosphan entstand eine tiefblaue Lösung, deren Farbe vom gebildeten, monomeren Phosphanaddukt herrührte. Man kühlte auf -78°C ab, fügte Magnesiumbutadien (2.33 g (10.5 mmol) $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg}(\text{THF})_2$) hinzu und ließ das Reaktionsgemisch im Verlauf von 16h auf RT erwärmen, wobei die Farbe von Blau nach Rot wechselte. Nach beendeter Reaktion entfernte man im HV alle flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches, trennte von Magnesiumchlorid und eventuellen Magnesiumbutadien-Resten ab, indem man den Rückstand dreimal mit je 100 ml Pentan bei RT extrahierte und mit einer D4-Fritte filtrierte. Die rote Pentanlösung wurde eingeeengt und auf -78°C gekühlt, wobei rote Kristalle ausfielen. Nach nochmaliger Umkristallisation aus Hexan erhielt man rubinrote, nadelförmige Kristalle, die im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 1.51 g (61% d. Th.). Schmelzpunkt: 94°C , Zersetzungstemperatur: 130°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{CrP}$ ($247.26 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 58.29 H 8.15 Cr 21.03 P 12.53

Gef. C 57.94 H 7.98 Cr 21.15 P 12.36

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, Cp})$	3110 (w)
	$\nu(\text{CH, Butadien})$	3040 (m)
	$\nu(\text{CH, Phosphan})$	2960 und 2910 (m)
	$\nu(\text{CC, Butadien})$	1445 (w)
	$\delta(\text{CH, Phosphan})$	1420 und 1280 (s)
	$\nu(\text{CC, Butadien})$	1210 (m)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	1105 (s)
	$\delta(\text{CH, Cp})$	1000 (s)
	$\gamma(\text{CH, Phosphan})$	950 (s)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	800 (s)

MS:	247	(M^+ , 1%)	117	(CpCr^+ , 100)
	193	($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6$, 5)	76	(PMe_3^+ , 20)
	171	($\text{M}^+ - \text{PMe}_3$, 40)	52	(Cr^+ , 60).

Die Kristallstruktur wurde röntgenographisch ermittelt (siehe Abb. 9).

4.4.1.13 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-butadien})(\text{trimethylphosphit})\text{chrom}$ (22b)

1.88 g (5 mmol) $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{dichloro}[\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})]\text{dichrom}$ wurden in 300 ml THF suspendiert. Durch Zugabe von 1.36 g (11 mmol) Trimethylphosphit entstand eine tiefblaue Lösung, deren Farbe vom gebildeten, monomeren Phosphitaddukt herrührte. Man kühlte auf -78°C ab, fügte Magnesiumbutadien (2.33 g (10.5 mmol) $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg}(\text{THF})_2$) hinzu und ließ das Reaktionsgemisch im Verlauf von 16h auf RT erwärmen, wobei die Farbe von Blau nach Rot wechselte. Nach beendeter Reaktion entfernte man im HV alle flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches, trennte von Magnesiumchlorid und eventuellen Magnesiumbutadien-Resten ab, indem man den Rückstand dreimal mit je 100 ml Pentan bei RT extrahierte und mit einer D4-Fritte filtrierte. Die rote Pentanlösung

wurde eingeeengt und auf -78°C gekühlt, wobei rote Kristalle ausfielen. Nach nochmaliger Umkristallisation aus Hexan erhielt man orangerote Kristalle, die im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 1.77 g (60% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 120°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PCr}$ ($295.26 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 48.82 H 6.83 P 10.49 Cr 17.61

Gef. C 48.72 H 6.98 P 10.30 Cr 17.87

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH}, \text{Cp})$	3105 (w)
	$\nu(\text{CH}, \text{Butadien})$	3040 (m)
	$\nu(\text{CH}, \text{Phosphit})$	2940 und 2830 (m)
	$\delta(\text{CH}, \text{Phosphit})$	1455 (m)
	$\nu(\text{CC}, \text{Cp})$	1430 (m)
	$\gamma(\text{CH}, \text{Cp})$	1110 (m)
	$\nu(\text{PO}, \text{Phosphit})$	1020 (s)
	$\gamma(\text{CH}, \text{Cp})$	805 (m)
	$\nu(\text{PO}, \text{Phosphit})$	770 und 725 (s)

MS:	295	(M^+ , 1%)	117	(CpCr^+ , 100)
	241	($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6$, 5)	52	(Cr^+ , 65).
	171	($\text{M}^+ - \text{P}(\text{OMe})_3$, 25)		

4.4.1.14 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cyclohexadien-1,3})\text{-}$ (trimethylphosphit)chrom (24)

Eine Lösung von 1.62 g (5 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1,2,5,6\text{-}\eta\text{-hexadien-1,5})(\text{trimethylphosphit})\text{chrom}$ wurde mit einem 10-fachen Überschuß Cyclohexadien-1,3 versetzt und bei RT vier Tage gerührt. Die Lösung wurde allmählich orangebraun. Alle im ÖV

flüchtigen Bestandteile wurden abkondensiert und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Durch fraktionierte Kristallisation aus einem Ether : Pentan - Gemisch (1 : 5) gelang es, zwei Reaktionsprodukte rein zu isolieren. Die erste, gelbe Fraktion, deren massen- und infrarotspektroskopische Daten mit der aus 4.4.1.5 bereits bekannten übereinstimmen, wurde als $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{chrom}$ (**6**) identifiziert. Ausbeute: 0.25 g (28% d. Th.). Die zweite, rote Fraktion ergab tiefrote Kristalle des $(\eta^4\text{-Cyclohexadien})\text{-Chromkomplexes}$ (**24**). Ausbeute: 0.92 g (57% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 25°C (Lösung). Die Summe der Ausbeuten beider Einzelreaktionen beträgt 85% d. Th.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{PCr}$ (321.30 gmol^{-1})

Ber. C 52.34 H 6.90 P 9.64 Cr 16.18

Gef. C 52.44 H 6.98 P 9.45 Cr 16.30

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, Cp})$	3080 (w)
	$\nu(\text{CH, Phosphit})$	2940 (m)
	$\nu(\text{CH, CH}_2)$	2820 (s)
	$\delta(\text{CH, Phosphit})$	1460 (m)
	$\nu(\text{CC, Cp})$	1430 (m)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	1110 (m)
	$\nu(\text{PO, Phosphit})$	1020 (s)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	800 (s)
	$\nu(\text{PO, Phosphit})$	755 und 710 (s)

MS:	321	$(\text{M}^+, 0.5\%)$	124	$(\text{P}(\text{OMe})_3)^+, 15)$
	197	$(\text{M}^+ - \text{P}(\text{OMe})_3, 10)$	117	$(\text{CpCr}^+, 100)$
	195	$(\text{CpCrC}_6\text{H}_6^+, 40)$	52	$(\text{Cr}^+, 60).$

Die Kristallstruktur von **24** wurde röntgenographisch ermittelt. Siehe Abb. 10.

4.4.2 **Di(μ -chloro)bis[bis(η^3 -allyl)]dichrom (**29**)**

Tris(η^3 -allyl)chrom (**10**) wurde nach [20] dargestellt und mit HCl im leichten Unterschuß umgesetzt. Um eine bequeme und zugleich genaue Dosierung zu erreichen, wurde - abweichend von [20] - durch 20minütiges Einleiten von HCl-Gas in einer mit Ether gefüllten Ampulle eine HCl-Lösung hergestellt. Der Gehalt wurde titrimetrisch mit 0.1 n NaOH bestimmt und anschließend auf ca. 0.5 n verdünnt.

Man löste 6.1 g (34.9 mmol) Tris(η^3 -allyl)chrom (Vorsicht: Selbstentzündlich an Luft! Zersetzungstemperatur: -20°C) bei -78°C in 200 ml Ether. Dazu wurden unter kräftigem Rühren - örtliche Überkonzentration an HCl-Lösung mußte vermieden werden - 66 ml (33 mmol) der 0.5 n etherischen HCl-Lösung getropft. Es bildete sich augenblicklich ein schwerlöslicher, rotbrauner Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wurde das Lösemittel bei -25°C im ÖV entfernt. Der verbliebene feste Rückstand wurde bei dieser Temperatur mit 50 ml Pentan gewaschen (um nicht abreagiertes Tris(η^3 -allyl)chrom zu entfernen) und anschließend mit einer Tauchfritte abfiltriert. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis das Pentanfiltrat farblos war. Nach der Trocknung im HV (-40°C) isolierte man rotbraunes, pulverförmiges **Di(μ -chloro)bis[bis(η^3 -allyl)]dichrom (**29**)** (Vorsicht: Selbstentzündlich an Luft!). Das Produkt war für weitere, präparative und analytische Zwecke von ausreichender Reinheit. Ausbeute: 5.33 g (90% d. Th.). Zersetzungstemperatur: -20°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Cr}_2$ ($339.18 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 42.49 H 5.94 Cl 20.90 Cr 30.66

Gef. C 42.41 H 5.90 Cl 20.99 Cr 30.72

MS: 296	($M^+ - 42$, 2%)	134	((C_3H_5) ₂ Cr ⁺ , 1)
221	((C_3H_5) ₂ Cr ₂ Cl ₂ ⁺ , 5)	93	(C_3H_5 Cr, 10)
210	((C_3H_5) ₃ CrCl ⁺ , 3)	67	($C_5H_7^+$, 50)
185	((C_3H_5) ₂ Cr ₂ ⁺ , 1)	41	($C_3H_5^+$, 100)
175	((C_3H_5) ₃ Cr ⁺ , 1)	36	(HCl ⁺ , 100).

Massenzahlen berechnet für ³⁵Cl. Probentemperatur: 30°C.

4.4.3 (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (12)

Eine Suspension von 2.1 g (6.2 mmol) Di(μ -chloro)bis[bis(η^3 -allyl)]dichrom in 200 ml Ether wurde bei -78°C mit 0.98 g (13.6 mmol) Cyclopentadienyllithium versetzt und 16h bei -35°C gerührt, wobei die Lösung eine orangerote Farbe einnahm. Nach beendeter Reaktion entfernte man im HV bei -35°C das Lösemittel, trennte von Li-Salzen ab, indem man den Rückstand dreimal mit je 100 ml Pentan extrahierte und mit einer D4-Fritte filtrierte. Nach dem Einengen der Lösung wurde diese auf -78°C abgekühlt, wobei rotorange Kristalle ausfielen, die im HV (-30°C) getrocknet wurden. Ausbeute: 1.78 g (72% d. Th.). Zersetzungstemperatur: -20°C.

Elementaranalyse: C₁₁H₁₅Cr (199.24 g·mol⁻¹)

Ber. C 66.31 H 7.59 Cr 26.10

Gef. C 66.21 H 7.66 Cr 26.21

IR (KBr, -45°C, cm ⁻¹):	ν (CH, Cp)	3100 (w)
	ν (CH, Allyl)	3000 (m)
	ν (CC, Allyl)	1495 (m)
	ν (CC, Cp)	1435 (m)
	δ (CH, Allyl)	1370 und 1210 (m-s)
	γ (CH, Cp)	1125 (m)

$\nu(\text{CC, Allyl})$	1060 (m)
$\delta(\text{CH, Cp})$	1005 (s)
$\delta(\text{CH, Allyl})$	910 (w)
$\gamma(\text{CH, Cp})$	825 (s)
$\delta(\text{CH, Allyl})$	750 (m)
$\delta(\text{CCC, Allyl})$	580 (m)

MS:	199	(M^+ , 40%)	67	(C_5H_7^+ , 100)
	158	($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$, 20)	52	(Cr^+ , 60)
	117	(CpCr^+ , 50)	41	(C_3H_5^+ , 100).

Magnetische Waage: μ_B 1.8 (paramagnetisch, ein ungepaartes Elektron)

4.4.4 Darstellung der (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)-Chromkomplexe

4.4.4.1 (η^5 -Methylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (30)

Eine Suspension von 2.1 g (6.2 mmol) $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{bis}[\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})]\text{dichrom}$ in 200 ml Ether wurde bei -78°C mit 1.17 g (13.6 mmol) Methylcyclopentadienyllithium versetzt und 16h bei -35°C gerührt, wobei die Lösung eine orange Farbe annahm. Nach beendeter Reaktion entfernte man im HV bei -35°C das Lösemittel, trennte von Li-Salzen ab, indem man den Rückstand dreimal mit je 100 ml Pentan extrahierte und mit einer D4-Fritte filtrierte. Nach dem Einengen der Lösung wurde diese auf -78°C abgekühlt, wobei rote, würfelförmige Kristalle ausfielen, die im HV (-30°C) getrocknet wurden. Ausbeute: 1.85 g (70% d.Th.). Zersetzungstemperatur: -20°C .

Elementaranalyse: $C_{12}H_{17}Cr$ (213.26 $gmol^{-1}$)

Ber. C 67.58 H 8.04 Cr 24.38

Gef. C 67.43 H 8.13 Cr 24.37

IR (KBr, $-45^{\circ}C$, cm^{-1}):	$\nu(CH, Cp)$	3080 (w)
	$\nu(CH, Allyl)$	2990 (m)
	$\nu(CH, Methyl)$	2920 (m)
	$\nu(CC, Allyl)$	1495 (m)
	$\nu(CH, Methyl)$	1455 (m)
	$\delta(CH, Allyl)$	1375 und 1210 (m-s)
	$\nu(CC, Allyl)$	1050 (m)
	$\delta(CH, Cp)$	1000 (s)
	$\gamma(CH, Cp)$	830 (s)
	$\delta(CH, Allyl)$	745 (m)
	$\delta(CCC, Allyl)$	580 (m)

MS: 213	(M^+ , 20%)	67	($C_5H_7^+$, 60)
172	($M^+ - C_3H_5$, 40)	52	(Cr^+ , 100)
131	($CH_3C_5H_5Cr^+$, 100)	41	($C_3H_5^+$, 70).

Magnetische Waage: μ_B 1.6 (paramagnetisch, ein ungepaartes Elektron)

4.4.4.2 (η^5 -tert-Butylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (31)

Eine Suspension von 2.1 g (6.2 mmol) Di(μ -chloro)bis[bis(η^3 -allyl)]dichrom in 200 ml Ether wurde bei $-78^{\circ}C$ mit 1.74 g (13.6 mmol) tert-Butylcyclopentadienyllithium versetzt und 16h bei $-35^{\circ}C$ gerührt, wobei die Lösung eine orange Farbe annahm. Nach beendeter Reaktion entfernte man im HV bei $-35^{\circ}C$ das Lösemittel, trennte von Li-Salzen ab, indem

man den Rückstand dreimal mit je 100 ml Pentan extrahierte und mit einer D4-Fritte filtrierte. Nach dem Einengen der Lösung wurde diese auf -78°C abgekühlt, wobei goldgelbe, faserige Kristalle ausfielen, die im HV (-30°C) getrocknet wurden. Ausbeute: 2.06 g (65% d. Th.). Zersetzungstemperatur: -20°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Cr}$ ($255.35 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 70.56 H 9.08 Cr 20.36

Gef. C 70.10 H 9.17 Cr 20.86

IR (KBr, -45°C , cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, Cp})$	3100 (w)
	$\nu(\text{CH, Allyl})$	3000 (w)
	$\nu(\text{CH, tert-Butyl})$	2950 (m)
	$\nu(\text{CC, Allyl})$	1490 (s)
	$\delta(\text{CH, tert-Butyl})$	1380 und 1360 (m)
	$\delta(\text{CH, Allyl})$	1215 (s)
	$\nu(\text{CC, Allyl})$	1045 (s)
	$\delta(\text{CH, Cp})$	1005 (s)
	$\delta(\text{CH, Allyl})$	920 (w)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	830 (s)
	$\delta(\text{CH, Allyl})$	745 (m)
	$\delta(\text{CCC, Allyl})$	580 (m)

MS: 122 ($\text{tert-Butyl-C}_5\text{H}_5^+$, 30%)

57 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, 40)

41 (C_3H_5^+ , 65).

Ein Molekülpeak (M^+) wurde wegen Zersetzung unterhalb der Verdampfungstemperatur nicht beobachtet.

4.4.4.3 (η^5 -(2-Phenylisopropyl)cyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (32)

Eine Suspension von 2.1 g (6.2 mmol) Di(μ -chloro)bis[bis(η^3 -allyl)]dichrom in 200 ml Ether wurde bei -78°C mit 2.58 g (13.6 mmol) (2-Phenyl-isopropyl)cyclopentadienyl-lithium versetzt und 16h bei -35°C gerührt, wobei die Lösung eine orange Farbe annahm. Nach beendeter Reaktion entfernte man im HV bei -35°C das Lösemittel, trennte von Li-Salzen ab, indem man den Rückstand dreimal mit je 100 ml Pentan extrahierte und mit einer D4-Fritte filtrierte. Nach dem Einengen der Lösung wurde diese auf -78°C abgekühlt, wobei rote, nadelige Kristalle ausfielen, die im HV (-30°C) getrocknet wurden. Ausbeute: 2.56 g (65% d. Th.). Zersetzungstemperatur: -20°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Cr}$ ($317.42 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 75.68 H 7.94 Cr 16.38

Gef. C 75.56 H 7.78 Cr 16.48

IR (KBr, -45°C , cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, Cp})$	3100 (w)
	$\nu(\text{CH, Allyl/Phenyl})$	3060-3040 (m)
	$\nu(\text{CH, Methyl})$	2980 (m)
	$\nu(\text{CC, Phenyl})$	1620 und 1590 (m)
	$\nu(\text{CC, Allyl})$	1490 (s)
	$\delta(\text{CH, Methyl})$	1380 (m)
	$\delta(\text{CH, Allyl})$	1205 (s)
	$\nu(\text{CC, Allyl})$	1040 (s)
	$\delta(\text{CH, Cp})$	1000 (s)
	$\delta(\text{CH, Phenyl})$	775 und 705 (s)
	$\delta(\text{CCC, Allyl})$	580 (m)

MS:	67	($C_5H_7^+$, 80%)
	54	(CrH_2^+ , 30)
	41	($C_3H_5^+$, 100).

Ein Molekülpeak (M^+) wurde wegen Zersetzung unterhalb der Verdampfungstemperatur nicht beobachtet.

4.4.4.4 (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom (33)

Eine Suspension von 2.1 g (6.2 mmol) Di(μ -chloro)bis[bis(η^3 -allyl)]dichrom in 200 ml Ether wurde bei $-78^\circ C$ mit 1.93 g (13.6 mmol) Pentamethylcyclopentadienyllithium versetzt und 16h bei $-35^\circ C$ gerührt, wobei die Lösung eine rote Farbe annahm. Nach beendeter Reaktion entfernte man im HV bei $-35^\circ C$ das Lösemittel, trennte von Li-Salzen ab, indem man den Rückstand dreimal mit je 100 ml Pentan extrahierte und mit einer D4-Fritte filtrierte. Nach dem Einengen der Lösung wurde diese auf $-78^\circ C$ abgekühlt, wobei rote, nadelförmige Kristalle ausfielen, die im HV ($-30^\circ C$) getrocknet wurden. Ausbeute: 2.17 g (65% d.Th.). Zersetzungstemperatur: $-20^\circ C$.

Elementaranalyse: $C_{16}H_{25}Cr$ (269.37 $g\ mol^{-1}$)

Ber. C 71.34 H 9.36 Cr 19.30

Gef. C 70.95 H 9.42 Cr 19.70

IR (KBr, $-45^\circ C$, cm^{-1}):	$\nu(CH, Allyl)$	3060 (m)
	$\nu(CH, Methyl)$	2900 (s)
	$\nu(CC, Allyl)$	1490 (s)
	$\nu(CC, Cp)$	1435 (s)
	$\delta(CH, Methyl)$	1375 (s)

$\delta(\text{CH, Allyl})$	1210 (m)
$\delta(\text{CH, Cp})$	995 (m)
$\delta(\text{CCC, Allyl})$	590 (w)

MS: 269	(M^+ , 5%)	52	(Cr^+ , 80)
187	((CH_3) ₅ C_5Cr^+ , 100)	41	(C_3H_5^+ , 35).
67	(C_5H_7^+ , 15)		

Magnetische Waage: μ_B 2.0 (paramagnetisch, ein ungepaartes Elektron)

4.4.5 Reaktionen der (η^5 -Alkylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom-Komplexe

4.4.5.1 (η^6 -Benzol)(η^5 -tert-butylcyclopentadienyl)chrom (36)

Eine Lösung von 1.02 g (4 mmol) (η^5 -tert-Butylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom in 200 ml Ether wurde bei -40°C unter kräftigem Rühren mit Ethin gesättigt. Unter Ethinatmosphäre steigerte man im Verlauf von 16h die Temperatur auf -5°C und ließ 24h nachreagieren, wobei kein signifikanter Farbwechsel auftrat. Anschließend wurden alle im ÖV bei RT flüchtigen Bestandteile abkondensiert und durch ein GC analysiert. Der Rückstand wurde bei -78°C mit 10 ml Hexan gewaschen, bei RT in Hexan gelöst, filtriert und bei -78°C kristallisiert. Man erhielt gelbe, faserige Kristalle, die im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 0.60 g (60% d. Th.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{Cr}$ ($251.31 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 71.69 H 7.62 Cr 20.69

Gef. C 71.54 H 7.68 Cr 20.79

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, t-Bu-Cp})$	3100 (w)
	$\nu(\text{CH, C}_6\text{H}_6)$	3070 (w)
	$\nu(\text{CH, tert-Butyl})$	2960 (s)
	$\delta(\text{CH, tert-Butyl})$	1390 (w) und 1360 (m)
	$\delta(\text{CH, C}_6\text{H}_6)$	980 und 955 (s)
	$\gamma(\text{CH, C}_6\text{H}_6)$	790 (s)

MS:	251	(M^+ , 50%)	78	(C_6H_6^+ , 5)
	173	(t-BuCpCr^+ , 40)	52	(Cr^+ , 70).
	157	($\text{t-BuCpCr}^+-\text{CH}_4$, 100)		

GC(Kondensat): 0.24 g (3 mmol; 75% d.Th.) Hexadien-1,5.

4.4.5.2 (η^6 -Hexamethylbenzol)(η^5 -methylcyclopentadienyl)chrom (37)

Zu einer Lösung von 0.71 g (3.3 mmol) (η^5 -Methylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom in 200 ml Ether fügte man bei -30°C 3.4 g (63 mmol) Butin-2 und ließ bei -10°C 48h rühren wobei die Farbe der Lösung von Orangerot nach Tieftrot wechselte. Man kondensierte Ether und überschüssiges Butin im ÖV bei RT ab, analysierte das Kondensat durch ein GC und kristallisierte den Rückstand aus Pentan um. Nach einer weiteren Umkristallisation aus Hexan erhielt man rote Kristalle, die im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 0.59 g (61% d. Th.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Cr}$ ($293.39 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 73.69 H 8.59 Cr 17.72

Gef. C 73.62 H 8.53 Cr 17.66

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, MeCp})$	3080 (w)
	$\nu(\text{CH, Methyl})$	2860 (s) breit
	$\delta(\text{CH, Methyl})$	1380 (s)
	$\delta(\text{CH, MeCp})$	1015 (s)

MS:	293	(M^+ , 95%)	131	(MeCpCr^+ , 70)
	214	($\text{C}_6(\text{Me})_6\text{Cr}^+$, 5)	52	(Cr^+ , 80).
	162	($\text{C}_6(\text{Me})_6^+$, 10)		

GC(Kondensat): 0.18 g (2.2 mmol; 67% d. Th.) Hexadien-1,5.

4.4.5.3 **Bis[μ -(1,2,3,6,7,8- η -octadiendiyl-1,6)]- bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)dichrom (38)**

Zu einer Lösung von 0.85 g (4 mmol) (η^5 -Methylcyclopentadienyl)bis(η^3 -allyl)chrom in Ether fügte man bei -30°C einen 10-fachen Überschuß Butadien und ließ bei -5°C 24h reagieren, wobei die orange Lösung sich braun färbte. Daraufhin wurden alle flüchtigen Bestandteile im ÖV abkondensiert und durch ein GC analysiert. Der braune Rückstand wurde in Pentan gelöst, filtriert und auf -78°C gekühlt, wobei braunschwarze Kristalle ausfielen. Nach dem Abhebern der Mutterlauge wurden die Kristalle im HV getrocknet. Ausbeute: 0.45 g (60% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 100°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cr}_2$ (370.42 g mol^{-1})

Ber. C 64.85 H 7.08 Cr 28.07

Gef. C 64.62 H 7.16 Cr 28.20

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, MeCp})$	3100 (m)
	$\nu(\text{CH, Allyl})$	3030 (m)
	$\nu(\text{CH, CH}_2 \text{ und CH}_3)$	2980-2810 (m)
	$\delta(\text{CH, CH}_3)$	1375 (m)
	$\gamma(\text{CH, MeCp})$	1105 (m)
	$\gamma(\text{CH, MeCp})$	810 (s)
	$\delta(\text{CH, Allyl})$	790 (s)

MS:	370 (M^+ , 10%)	131 (MeCpCr^+ , 50)
	314 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 10)	52 (Cr^+ , 60).
	210 (MeCp_2Cr^+ , 100)	

GC(Kondensat): 0.25 g (3 mmol; 75% d. Th.) Hexadien-1,5.

4.4.5.4 $(\eta^7\text{-Cycloheptatrienyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{chrom}$ (39)

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.7 mmol) $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{-bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{chrom}$ in 100 ml Ether fügte man bei -30°C 4.6 g (50 mmol) Cycloheptatrien-1,3,5 und ließ bei -10°C 30h reagieren, wobei kein signifikanter Farbwechsel auftrat. Alle im HV flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden abkondensiert, der resultierende feste Rückstand sublimiert. Man erhielt ein dunkelrotes Sublimat. Ausbeute: 0.62 g (60% d. Th.). Sublimationstemperatur: 90°C (10^{-4} mbar).

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Cr}$ ($278.36 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 73.35 H 7.97 Cr 18.68

Gef. C 73.51 H 7.86 Cr 18.84

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH}, \text{C}_7\text{H}_7)$	3020 (w)
	$\nu(\text{CH}, \text{Me}_5\text{C}_5/\text{C}_7\text{H}_7)$	2960 und 2920 (m)
	$\delta(\text{CH}, \text{Methyl})$	1375 (s)
	$\delta(\text{CH}, \text{C}_7\text{H}_7)$	960 (m)
	$\gamma(\text{CH}, \text{C}_7\text{H}_7)$	850 (m)
	$\gamma(\text{CH}, \text{C}_7\text{H}_7)$	820 (s)

MS:	278	(M^+ , 100%)
	187	($\text{Me}_5\text{C}_5\text{Cr}^+$, 5)
	91	(C_7H_7^+ , 10)
	52	(Cr^+ , 50).

4.4.6 Darstellung der (η^5 -Indenyl)-Chromkomplexe

4.4.6.1 (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom (40)

Zu einer Suspension von 5.1 g (15 mmol) $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{bis}[\text{bis}(\eta^3\text{-allyl})]\text{dichrom}$ in 400 ml Ether wurde bei -78°C 3.78 g (31 mmol) Indenyllithium gegeben und das Reaktionsgemisch bei -40°C gerührt. Nach einer Stunde war ein Farbumschlag ins Rötliche zu erkennen, nach 14h war die Lösung intensiv rotbraun gefärbt. Man entfernte im HV bei -35°C das Lösemittel, trennte von Li-Salzen ab, indem man den Rückstand dreimal mit je 100 ml Pentan extrahierte und mit einer D4-Fritte filtrierte (-25°C). Bei -78°C kristallisierten aus Pentan dunkelbraune, nadelförmige Kristalle, die im HV (-30°C) getrocknet wurden. Ausbeute: 5.16 g (69% d. Th.). Zersetzungstemperatur: -20°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cr}$ ($249.30 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 72.27 H 6.87 Cr 20.86

Gef. C 72.08 H 7.11 Cr 20.74

IR (KBr, -45°C, cm ⁻¹):	v(CH, Indenyl/Allyl)	3090-3040 (m)
	v(CC, Indenyl-6-Ring)	1630 und 1610 (w)
	v(CC, Allyl)	1490 (m)
	v(CC, Indenyl-5-Ring)	1450 (m)
	δ(CH, Allyl)	1380 (w)
	δ(CC, Indenyl)	1350 (m)
	δ(CH, Allyl)	1210 (m)
	δ(CH, Indenyl-5-Ring)	995 (m)
	γ(CH, Indenyl)	745 (m)
	δ(CCC, Allyl)	580 (m)

MS:	249	(M ⁺ , 10%)	82	(C ₆ H ₁₀ ⁺ , 10)
	208	(M ⁺ -C ₃ H ₅ ⁺ , 40)	67	(C ₅ H ₇ ⁺ , 100)
	167	(Ind-Cr ⁺ , 50)	52	(Cr ⁺ , 70)
	115	(Ind ⁺ , 60)	41	(C ₃ H ₅ ⁺ , 100).

Die Substanz verdampfte unter Zersetzungserscheinungen bei etwa 30°C.

Magnetische Waage: μ_B 1.6 / 1.8 (paramagnetisch, ein ungepaartes Elektron)

4.4.6.2 Thermische Dimerisierung zu Bis[μ-(η³-allyl)]bis(η⁵-indenyl)dichrom (42)

Eine Lösung von (η⁵-Indenyl)bis(η³-allyl)chrom in Ether wurde 48h bei RT gerührt. Außer teilweiser Zersetzung war keine Reaktion zu beobachten. Das Lösemittel wurde im ÖV bei RT entfernt, der verbliebene, braune Rückstand aus Toluol umkristallisiert und im HV getrocknet.

Elementaranalyse: $C_{24}H_{24}Cr_2$ (416.45 $g\ mol^{-1}$)

Ber. C 69.22 H 5.81 Cr 24.97

Gef. C 69.01 H 5.70 Cr 25.11

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(CH, Indenyl/Allyl)$	3040 (w)
	$\nu(CC, Indenyl-6-Ring)$	1605 (m)
	$\nu(CC, Allyl)$	1480 (m)
	$\nu(CC, Indenyl-5-Ring)$	1445 (w)
	$\delta(CC, Indenyl)$	1335 (s)
	$\delta(CH, Allyl)$	1215 (m)
	$\delta(CH, Indenyl)$	995 (m)
	$\gamma(CH, Indenyl)$	820 und 745 (s)
	$\delta(CH, Allyl)$	770 (s)

MS:	374	($M^+ - C_3H_6$, 5%)	115	(Ind^+ , 50)
	334	($Ind_2Cr_2^+$, 5)	52	(Cr^+ , 100)
	282	(Ind_2Cr^+ , 10)	42	($C_3H_6^+$, 20)
	208	($IndCrC_3H_5^+$, 40)	41	($C_3H_5^+$, 30).
	167	($IndCr^+$, 30)		

Anmerkung: Die Substanz weist mit der in 4.4.6.3 isolierten metallorganischen Komponente 42 identische Massen- und IR-Spektren auf.

4.4.6.3 Reaktion mit Ethen

0.60 g (2.4 mmol) (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom wurden bei $-30^\circ C$ in 50 ml Ether gelöst und unter Ethenatmosphäre gerührt. Im Verlauf von 24h wurde der Ansatz auf RT erwärmt, dabei trat ein leichter Farbwechsel von Rotbraun nach Gelbbraun ein, während

ein weißer Feststoff ausfiel. Daraufhin wurden alle im ÖV bei RT flüchtigen Bestandteile abkondensiert und durch ein GC analysiert. Der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert und die weiße, unlösliche Substanz (0.6 g) als Polyethylen identifiziert (IR). Die braune Lösung wurde zweimal mit Avicel behandelt und auf -78°C abgekühlt. Man erhielt dunkelbraune Kristalle von **Bis[μ -(η^3 -allyl)]bis(η^5 -indenyl)dichrom (42), die im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 0.21 g (40% d. Th.).**

Elementaranalyse: $C_{24}H_{24}Cr_2$ (416.45 $gmol^{-1}$)

Ber. C 69.22 H 5.81 Cr 24.97

Gef. C 69.09 H 5.92 Cr 25.07

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(CH, Allyl)$	3040 (w)
	$\nu(CC, Indenyl-6-Ring)$	1605 (m)
	$\nu(CC, Allyl)$	1480 (m)
	$\delta(CC, Indenyl)$	1335 (s)
	$\delta(CH, Allyl)$	1215 (m)
	$\delta(CH, Indenyl-5-Ring)$	995 (m)
	$\gamma(CH, Indenyl)$	820 und 745 (s)

MS:	374	($M^+-C_3H_6$, 5%)	115	(Ind^+ , 50)
	334	($Ind_2Cr_2^+$, 5)	52	(Cr^+ , 100)
	282	(Ind_2Cr^+ , 10)	42	($C_3H_6^+$, 20)
	208	($IndCrC_3H_5^+$, 40)	41	($C_3H_5^+$, 30).
	167	($IndCr^+$, 30)		

GC (Kondensat): 66 mg (2.4 mmol) Ethen, 19 mg (0.3 mmol) Buten-1, 8.1 mg (0.2 mmol) Propen; kein Hexadien-1,5 nachweisbar.

Die Kristallstruktur der metallorganischen Komponente **42** wurde röntgenographisch ermittelt (siehe Abb. 13). Vergleiche hierzu auch **4.4.6.2**.

4.4.6.4 Reaktion von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom mit Butadien-1,3

Eine Lösung von 1.2 g (4.8 mmol) (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom in 50 ml Ether wurde bei -30°C mit einem 10-fachen Überschuß Butadien-1,3 versetzt und 50h bei -10°C gerührt wobei die rotbraune Farbe der Lösung unverändert blieb. Anschließend wurden alle bei RT im ÖV flüchtigen Bestandteile abkondensiert und durch ein GC analysiert. Es verblieb ein brauner Rückstand, der in Toluol aufgenommen, filtriert und auf -78°C gekühlt wurde. **Bis[μ -(1,2,3,5,6,7- η -octadiendiyl-1,6)]bis(η^5 -indenyl)dichrom (**43**)** kristallisierte als grünbrauner Feststoff aus und wurde im HV getrocknet. Ausbeute: 0.55 g (52% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 140°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cr}_2$ ($442.49 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 70.58 H 5.92 Cr 23.50

Gef. C 70.27 H 6.20 Cr 23.36

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, Indenyl-5-Ring})$	3090 (w)
	$\nu(\text{CH, Allyl/Aryl})$	3050 (w)
	$\nu(\text{CH, CH}_2)$	2990-2820 (w)
	$\nu(\text{CC, Indenyl-6-Ring})$	1605 (w)
	$\nu(\text{CC, Allyl})$	1470 (m)
	$\nu(\text{CC, Indenyl-5-Ring})$	1445 (m)
	$\delta(\text{CC, Indenyl})$	1330 (s)
	$\delta(\text{CH, Indenyl-5-Ring})$	1005 (m)
	$\gamma(\text{CH, Indenyl})$	810 (s)
	$\delta(\text{CH, Allyl})$	780 (s)

MS:	442	(M ⁺ , 1%)	167	(IndCr ⁺ , 40)
	388	(M ⁺ -C ₄ H ₆ , 0.5)	115	(Ind ⁺ , 40)
	334	(M ⁺ -C ₈ H ₁₂ , 50)	52	(Cr ⁺ , 100).
	282	(Ind ₂ Cr ⁺ , 80)		

GC (Kondensat): 0.28 g (3.4 mmol) Hexadien-1.5 (70% d. Th.)

4.4.6.5 Reaktion von (η⁵-Indenyl)bis(η³-allyl)chrom mit Ethin

Eine Lösung von 1.20 g (4.8 mmol) (η⁵-Indenyl)bis(η³-allyl)chrom in 200 ml Ether wurde bei -40°C unter kräftigem Rühren mit Ethin gesättigt. Unter Ethinatmosphäre steigerte man im Verlauf von 16h die Temperatur auf -5°C und ließ 24h nachreagieren, wobei die rotbraune Farbe der Lösung sich nicht signifikant änderte. Daraufhin entfernte man im HV alle flüchtigen Komponenten und sublimierte den resultierenden festen Rückstand. Man erhielt (η⁶-Benzol)(η⁵-indenyl)chrom (**44**) als ein rotbraunes Sublimat. Ausbeute: 0.66 g (56% d. Th.). Sublimationstemperatur: 90°C (10⁻⁴ mbar).

MS- und IR-Daten: identisch mit **4.4.6.7**.

4.4.6.6 Reaktion von (η⁵-Indenyl)bis(η³-allyl)chrom mit Butin-2

Zu einer Lösung von 0.90 g (3.6 mmol) (η⁵-Indenyl)bis(η³-allyl)chrom in 200 ml Ether fügte man bei -30°C 3.4 g (63 mmol) Butin-2 und ließ bei -10°C 48h rühren, wobei die Farbe von Rotbraun nach Rot wechselte. Alle im HV flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden abkondensiert, der resultierende feste Rückstand in Pentan aufgenommen und die Lösung bei RT filtriert. Die klare, tiefrote Lösung wurde auf -78°C gekühlt, wobei (η⁶-Hexamethylbenzol)(η⁵-indenyl)chrom (**45**) als Feststoff ausfiel. Nach einer weiteren Umkristallisation aus Hexan erhielt man rote, nadelförmige Kristalle,

die im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 0.90 g (76% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 120°C.

Elementaranalyse: $C_{21}H_{25}Cr$ (329.43 $g\ mol^{-1}$)

Ber. C 76.57 H 7.65 Cr 15.78

Gef. C 76.78 H 7.63 Cr 15.67

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(CH, \text{Indenyl-5-Ring})$	3040 (w)
	$\nu(CH, \text{Methyl})$	2900 (s) breit
	$\nu(CC, \text{Indenyl})$	1600 (m)
	$\nu(CC, \text{Indenyl-5-Ring})$	1445 (s)
	$\delta(CH, \text{Methyl})$	1375 (s)
	$\delta(CH, \text{Indenyl})$	1325 (s)
	$\delta(CH, \text{Indenyl-5-Ring})$	1015 (s)
	$\gamma(CH, \text{Indenyl})$	735 (s)

MS:	329 (M^+ , 95%)	162 ($C_6(Me)_6^+$, 10)
	214 ($(C_6(Me)_6Cr^+$, 15)	115 (Ind^+ , 70)
	167 ($IndCr^+$, 70)	52 (Cr^+ , 100).

Die Kristallstruktur wurde röntgenographisch ermittelt (siehe Abb. 15).

4.4.6.7 Reaktion von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom mit Cyclohexadien-1,3

Zu einer Lösung von 0.8 g (3.2 mmol) (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom in 100 ml Ether fügte man bei -30°C 1.6 g (20 mmol) Cyclohexadien-1,3 und ließ bei -5°C 16h rühren, wobei kein signifikanter Farbwechsel auftrat. Alle im HV flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches wurden abkondensiert und (η^6 -Benzol)(η^5 -indenyl)chrom (44)

durch Sublimation als ein roter Feststoff isoliert. Ausbeute: 0.4 g (51% d. Th.).
 Sublimationstemperatur: 90°C (10⁻⁴ mbar).

Elementaranalyse: C₁₅H₁₃Cr (245.27 g mol⁻¹)

Ber. C 73.46 H 5.34 Cr 21.20

Gef. C 73.26 H 5.64 Cr 21.18

IR (KBr, RT, cm ⁻¹):	$\nu(\text{CH, Indenyl-5-Ring})$	3080 (w)
	$\nu(\text{CH, C}_6\text{H}_6)$	3050 (m)
	$\nu(\text{CC, C}_6\text{H}_6)$	1600 (w)
	$\nu(\text{CC, Indenyl-5-Ring})$	1450 (m)
	$\delta(\text{CC, Indenyl})$	1330 (s)
	$\delta(\text{CH, Indenyl-5-Ring})$	1030 (s)
	$\delta(\text{CH, C}_6\text{H}_6)$	980 und 955 (s)
	$\gamma(\text{CH, C}_6\text{H}_6)$	770 (s)
	$\gamma(\text{CH, Indenyl})$	740 (s)

MS:	245	(M ⁺ , 60%)	78	(C ₆ H ₆ ⁺ , 15)
	167	(IndCr ⁺ , 100)	52	(Cr ⁺ , 100).
	115	(Ind ⁺ , 30)		

4.4.6.8 Reaktion von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom mit Cycloheptatrien-1,3,5

Zu einer Lösung von 1.25 g (5 mmol) (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom in 100 ml Ether fügte man bei -30°C 4.6 g (50 mmol) Cycloheptatrien-1,3,5 und ließ bei 0°C 16h reagieren, wobei die Farbe von Braun nach Grünbraun wechselte. Alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im HV abkondensiert, der resultierende feste Rückstand sublimiert. Das grüne Sublimat wurde in Hexan gelöst und auf -30°C

gekühlt, dabei fiel (η^7 -Cycloheptatrienyl)(η^5 -indenyl)chrom (46) in Form dunkelgrüner Kristalle aus, die im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 0.82 g (64% d. Th.). Sublimationstemperatur: 100°C (10^{-4} mbar).

Elementaranalyse: $C_{16}H_{14}Cr$ (258.28 $gmol^{-1}$)

Ber. C 74.40 H 5.46 Cr 20.13

Gef. C 74.25 H 5.58 Cr 20.21

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(CH, \text{Indenyl-5-Ring})$	3020 (s)
	$\nu(CH, C_7H_7)$	2980 (m) und 2920 (m)
	$\nu(CC, \text{Indenyl-6-Ring})$	1600 (w)
	$\delta(CC, \text{Indenyl})$	1335 (s)
	$\delta(CC, C_7H_7)$	1240 (w)
	$\delta(CH, \text{Indenyl-5-Ring})$	1030 (m)
	$\delta(CH, C_7H_7)$	960 (m)
	$\gamma(CH, C_7H_7)$	855 (m)
	$\gamma(CH, C_7H_7)$	815 und 800 (s)
	$\gamma(CH, \text{Indenyl})$	740 (s)

MS: 258	(M^+ , 100%)	91	($C_7H_7^+$, 50)
167	($IndCr^+$, 30)	52	(Cr^+ , 60).
143	($C_7H_7Cr^+$, 25)		

1H -NMR (d_8 -THF, 200 MHz, 25°C): δ = 7.65 (2H, m, arom. H am Indenylsechsring), 6.90 (2H, m, arom. H am Indenylsechsring), 5.50 (7H, s, C_7H_7), 5.05 (2H, m, H am Indenylfünfring), 3.90 ppm (1H, s, H am Indenylfünfring).

4.4.6.9 Reaktion von (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom mit Cyclooctatetraen-1,3,5,7

Zu einer Lösung von 1.25 g (5 mmol) (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom in 100 ml Ether fügte man bei -30°C 5.2 g (50 mmol) Cyclooctatetraen-1,3,5,7 und ließ bei 0°C 16h reagieren, wobei die Farbe von Braun nach Rotbraun wechselte. Alle im HV flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden abkondensiert, der resultierende feste Rückstand sublimiert. Man erhielt (η^6 -Cyclooctatetraen)(η^5 -indenyl)chrom (47) als ein dunkelrotes Sublimat. Ausbeute: 0.81 g (60% d. Th.). Sublimationstemperatur: 110°C (10^{-4} mbar).

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Cr}$ ($271.30 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. Cr 19.17

Gef. Cr 19.25

IR(KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CC}, \text{C}=\text{C}_{\text{frei}})$	1645 (m)
	$\nu(\text{CC}, \text{C}=\text{C}_{\text{kompl.}})$	1515 (m)
	$\delta(\text{CC}, \text{Indenyl})$	1335 (m)
	$\delta(\text{CH}, \text{Indenyl-5-Ring})$	1015 (m)
	$\gamma(\text{CH}, \text{C}_8\text{H}_8)$	845 und 795 (s)
	$\gamma(\text{CH}, \text{Indenyl})$	740 (s)

MS:	271	(M^+ , 40%)	115	(Ind^+ , 10)
	258	($\text{IndCrC}_7\text{H}_7^+$, 5)	103	(C_8H_7^+ , 5)
	245	($\text{IndCrC}_6\text{H}_6^+$, 10)	78	(C_6H_6^+ , 5)
	167	(IndCr^+ , 100)	52	(Cr^+ , 100)

4.4.6.10 (η^5 -Indenyl)(1,2,5,6- η -hexadien-1,5)(trimethylphosphan)chrom (49a)

Man versetzte eine Lösung von 0.97 g (3.9 mmol) (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -allyl)chrom in Ether bei -30°C mit 0.36 g (4.7 mmol) Trimethylphosphan und ließ bei -10°C 12h rühren. Die rotbraune Farbe der Lösung blieb während der Reaktion praktisch unverändert. Ether und überschüssiges Trimethylphosphan wurde bei RT im ÖV entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und die Lösung filtriert. Die klare Lösung wurde auf -78°C gekühlt, wobei die Verbindung in Form rotbrauner, nadelförmiger Kristalle ausfiel, die isoliert und im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 1.02 g (80% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 70°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{PCr}$ (325.37 g mol^{-1})

Ber. C 66.45 H 8.06 P 9.52 Cr 15.99

Gef. C 66.25 H 7.91 P 9.31 Cr 16.21

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, Indenyl-5-Ring})$	3070 (m)
	$\nu(\text{CH, Dien})$	3030 (m)
	$\nu(\text{CH, Phosphan})$	2950 (m)
	$\nu(\text{CH, CH}_2)$	2800 (s)
	$\nu(\text{CC, Indenyl-6-Ring})$	1600 (w)
	$\nu(\text{CC, Dien}_{\text{kompl.}})$	1470 (m)
	$\delta(\text{CH, Phosphan})$	1420 und 1270 (m)
	$\delta(\text{CC, Indenyl})$	1340 (m)
	$\gamma(\text{CH, Phosphan})$	940 (s)

MS:	325	(M ⁺ , 0.5%)	67	(C ₅ H ₇ ⁺ , 80)
	249	(M ⁺ -PMe ₃ , 2)	61	(PMe ₂ ⁺ , 90)
	243	(M ⁺ -C ₆ H ₁₀ , 10)	52	(Cr ⁺ , 20)
	167	(IndCr ⁺ , 20)	41	(C ₃ H ₅ ⁺ , 100).
	76	(PMe ₃ ⁺ , 40)		

Die Substanz verdampfte unter Zersetzungserscheinungen bei etwa 60°C.

4.4.6.11 (η⁵-Indenyl)(1,2,5,6-η-hexadien-1,5)(trimethylphosphit)chrom (49b)

Man versetzte eine Lösung von 0.97 g (3.9 mmol) (η⁵-Indenyl)bis(η³-allyl)chrom in Ether bei -30°C mit 0.57 g (4.6 mmol) Trimethylphosphit und ließ bei -10°C 12h rühren. Die rotbraune Farbe der Lösung blieb während der Reaktion praktisch unverändert. Ether und überschüssiges Trimethylphosphit wurden bei RT im ÖV entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und die Lösung filtriert. Die klare Lösung wurde auf -78°C gekühlt, wobei die Verbindung in Form rotbrauner, nadelförmiger Kristalle ausfiel, die isoliert und im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 1.16 g (80% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 70°C.

Elementaranalyse: C₁₈H₂₆O₃PCr (373.36 g mol⁻¹)

Ber. C 57.91 H 7.02 P 8.29 Cr 13.93

Gef. C 58.15 H 6.89 P 8.30 Cr 14.15

IR (KBr, RT, cm ⁻¹):	v(CH, Dien _{kompl.})	3030 (w)
	v(CH, Phosphit)	2940 (m)
	v(CH, CH ₂)	2820 (m)
	v(CC, Indenyl-6-Ring)	1600 (w)
	v(CC, Dien _{kompl.})	1480 (m) Schulter

$\delta(\text{CH, Phosphit})$	1460 (m)
$\nu(\text{PO, Phosphit})$	1040 (s)

MS: 373	(M^+ , 0.5%)	115	(Ind^+ , 60)
291	($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$, 10)	93	(P(OMe)_2^+ , 70)
249	($\text{M}^+ - \text{P(OMe)}_3$, 2)	67	(C_5H_7^+ , 95)
167	(IndCr^+ , 10)	52	(Cr^+ , 20)
124	(P(OMe)_3^+ , 25)	41	(C_3H_5^+ , 100).

Die Substanz verdampfte unter Zersetzungserscheinungen bei etwa 70°C.

Die Kristallstruktur wurde röntgenographisch ermittelt (siehe Abb. 17).

4.4.6.12 $(\eta^5\text{-Indenyl})(\eta^4\text{-butadien})(\text{trimethylphosphan})\text{chrom (50)}$

Zu einer Lösung von 1.11 g (3.4 mmol) $(\eta^5\text{-Indenyl})(1,2,5,6\eta\text{-hexadien-1,5})(\text{trimethylphosphan})\text{chrom}$ in 50 ml Ether gab man einen 10-fachen Überschuß Butadien-1,3 und ließ bei 0°C 48h rühren. Ein allmählicher Farbwechsel von Rotbraun nach Tiefgrün wurde beobachtet. Alle im ÖV bei RT flüchtigen Bestandteile wurden abkondensiert, der feste Rückstand in Pentan gelöst, filtriert und auf -78°C gekühlt. Die Verbindung wurde in Form dunkelgrüner Nadeln isoliert, die im HV getrocknet wurden. Ausbeute: 0.80 g (79% d. Th.). Zersetzungstemperatur: 50°C.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CrP}$ (297.32 g/mol⁻¹)

Ber. C 64.64 H 7.46 Cr 17.49 P 10.42

Gef. C 64.72 H 7.39 Cr 17.61 P 10.22

IR (KBr, RT, cm^{-1}):	$\nu(\text{CH, Indenyl-5-Ring})$	3080 (w)
	$\nu(\text{CH, Butadien})$	3030 (m)
	$\nu(\text{CH, Phosphan})$	2960 und 2910 (m)
	$\nu(\text{CC, Indenyl-6-Ring})$	1605 (w)
	$\nu(\text{CC, Butadien}_{\text{kompl.}})$	1470 (m)
	$\delta(\text{CH, Phosphan})$	1420 (m)
	$\delta(\text{CC, Indenyl})$	1330 (s)
	$\gamma(\text{CH, Phosphan})$	945 (s)

MS:	243	($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6$, 0.5%)	61	(PMe_2^+ , 100)
	221	($\text{M}^+ - \text{PMe}_3$, 30)	54	(C_4H_6^+ , 10)
	167	(IndCr^+ , 60)	52	(Cr^+ , 60)
	76	(PMe_3^+ , 70)	46	(PMe^+ , 20).

GC(Kondensat): 0.20 g (2.5 mmol) Hexadien-1,5 (75% d. Th.).

4.4.7 Di(μ -chloro)bis[bis(η^3 -2-methylallyl)]dichrom (53)

Tris(η^3 -2-methylallyl)chrom (52) wurde nach [20] dargestellt und mit HCl im leichten Unterschub umgesetzt. Um eine bequeme und zugleich genaue Dosierung zu erreichen, wurde - abweichend von [20] - durch 20minütiges Einleiten von HCl-Gas in einer mit Ether gefüllten Ampulle eine HCl-Lösung hergestellt. Der Gehalt wurde titrimetrisch mit 0.1 n NaOH bestimmt und anschließend auf ca. 0.5 n verdünnt.

Man löste 7.6 g (34.9 mmol) Tris(η^3 -2-methylallyl)chrom (Zersetzungstemperatur: -20°C) bei -78°C in 200 ml Ether. Dazu wurden unter kräftigem Rühren - örtliche Überkonzentration an HCl-Lösung mußte vermieden werden - 66 ml (33 mmol) der 0.5 n etherischen HCl-Lösung getropft. Es bildete sich augenblicklich ein schwerlöslicher, rotbrauner Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wurde das Lösemittel bei -25°C im ÖV

entfernt. Der verbliebene feste Rückstand wurde bei dieser Temperatur mit 50 ml Pentan gewaschen (um nicht abreagiertes $\text{Tris}(\eta^3\text{-2-methylallyl})\text{chrom}$ zu entfernen) und anschließend mit einer Tauchfritte abfiltriert. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis das Pentanfiltrat farblos war. Nach der Trocknung im HV (-40°C) isolierte man rotbraunes, pulverförmiges **$\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{bis}[\text{bis}(\eta^3\text{-2-methylallyl})]\text{dichrom}$ (53)** (Vorsicht: Selbstentzündlich an Luft!). Das Produkt war für weitere, präparative und analytische Zwecke von ausreichender Reinheit. Ausbeute: 6.23 g (90% d. Th.). Zersetzungstemperatur: -20°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Cr}_2$ ($395.29 \text{ g mol}^{-1}$)

Ber. C 48.62 H 7.14 Cl 17.93 Cr 26.30

Gef. C 48.23 H 7.59 Cl 18.01 Cr 25.79

MS: 394	(M^+ , 0.5%)	107	($\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{Cr}^+$, 80)
339	($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$, 5)	67	(C_5H_7^+ , 70)
284	($\text{M}^+ - 2\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$, 5)	55	($\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4^+$, 100)
229	($\text{M}^+ - 3\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$, 2)	52	(Cr^+ , 100)
217	($[\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4]_3\text{Cr}^+$, 10)	36	(HCl^+ , 10).
162	($[\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4]_2\text{Cr}^+$, 50)		

Massenzahlen berechnet für ^{35}Cl . Proben temperatur: 40°C .

4.4.8 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{bis}(\eta^3\text{-2-methylallyl})\text{chrom}$ (51)

Eine Suspension von 2.1 g (5.3 mmol) $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{bis}[\text{bis}(\eta^3\text{-2-methylallyl})]\text{dichrom}$ in 200 ml Ether wurde bei -78°C mit 0.79 g (11 mmol) Cyclopentadienyllithium versetzt. Man rührte 16h bei -35°C , wobei die Lösung eine rotviolette Farbe annahm. Nach beendeter Reaktion entfernte man im HV bei -35°C das Lösemittel, trennte von Li-Salzen ab, indem man den Rückstand dreimal mit je 100 ml Pentan extrahierte und mit einer

D4-Fritte filtrierte. Da Kristallisationsversuche bei -78°C fehlschlagen, wurde Pentan im HV bei -40°C entfernt, wobei man die Verbindung als rotviolettcs Öl erhielt. Ausbeute: 0.72 g (30% d. Th.). Zersetzungstemperatur: -20°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cr}$ ($227.29 \text{ g mol}^{-1}$)

Wegen der öligen Konsistenz und der Temperaturempfindlichkeit der Verbindung konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

IR (Film):	$\nu(\text{CH, Cp})$	3080 (m)
	$\nu(\text{CH, Allyl})$	2940 (s)
	$\nu(\text{CH, Methyl})$	2860 und 2810 (s)
	$\nu(\text{CC, Allyl})$	1480 (m)
	$\delta(\text{CH, Methyl})$	1375 (s)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	1095 (m)
	$\delta(\text{CH, Cp})$	1010 (s)
	$\gamma(\text{CH, Cp})$	790 (s)
	$\delta(\text{CCC, Allyl})$	580 (m)

MS:	227	(M^+ , 2%)	55	($\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4^+$, 100)
	117	(CpCr^+ , 30)	52	(Cr^+ , 30).
	67	(C_5H_7^+ , 60)		

4.4.9 (η^5 -Indenyl)bis(η^3 -2-methylallyl)chrom (54)

Zu einer Suspension von 2.1 g (5.3 mmol) $\text{Di}(\mu\text{-chloro})\text{bis}[\text{bis}(\eta^3\text{-2-methylallyl})\text{dichrom}]$ in 200 ml Ether wurde bei -78°C 1.34 g (11 mmol) Indenyllithium gegeben und bei -40°C gerührt. Man rührte 16h bei -35°C , wobei die Lösung eine violette Farbe annahm. Nach beendeter Reaktion entfernte man im HV bei -35°C das Lösemittel, trennte von Li-Salzen

ab, indem man den Rückstand dreimal mit je 100 ml Pentan extrahierte und mit einer D4-Fritte filtrierte. Pentan wurde im HV bei -40°C abgezogen, wobei das Produkt als violettes Öl anfiel. Ausbeute: 0.88 g (30% d. Th.). Zersetzungstemperatur: -20°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cr}$ ($277.35 \text{ g mol}^{-1}$)

Wegen der öligen Konsistenz und der Temperaturempfindlichkeit der Verbindung konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

IR (Film):	$\nu(\text{CH, Indenyl/Allyl})$	3060 (m)
	$\nu(\text{CH, Methyl})$	2960-2860 (s)
	$\nu(\text{CC, Allyl})$	1480 (m)
	$\nu(\text{CC, Indenyl-5-Ring})$	1440 (m)
	$\delta(\text{CH, Methyl})$	1375 (m)
	$\delta(\text{CH, Allyl})$	1210 (m)
	$\gamma(\text{CH, Indenyl})$	740 (m)

MS:	167	(IndCr^+ , 5%)	52	(Cr^+ , 10)
	115	(Ind^+ , 100)	41	(C_3H_5^+ , 40).
	55	($\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4^+$, 40)		

Ein Molekülpeak (M^+) wurde wegen Zersetzung unterhalb der Verdampfungstemperatur nicht beobachtet.

5 Literatur

- 1) F. Hein, *Chem. Ber.* **52** (1919) 195
- 2) H.H. Zeiss, *Abstr. 126th Meet., Amer. Chem. Soc.* (1954) p29-0;
H.H. Zeiss, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3062
- 3) R.P.A. Sneed, "*Organochromium Compounds*",
Academic Press New York (1975), S. 2
- 4) R. Davies, L.A.P. Kane-Maguire in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol.3* Pergamon Press, Oxford (1982), S. 975
- 5) S.I. Khan, R. Bau, *Organometallics* **2** (1983) 1896
- 6) F. Hein, R. Weiss, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **295** (1958) 145
- 7) M.M. Olmstead, P.P. Power, S.C. Shoner, *Organometallics* **7** (1988) 1380
- 8) E.O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **10** (1955) 665
- 9) E.O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **8** (1953) 444
- 10) F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Z. Naturforsch., Teil B*, **9** (1954) 417
- 11) E.O. Fischer, H.P. Kögler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **13** (1958) 197

- 12) E.O. Fischer, S. Breitschaft, *Angew. Chem.* **75** (1963) 94
- 13) J. Müller, H. Menig, *J. Organomet. Chem.* **96** (1975) 83
- 14) H. Benn, G. Wilke, D. Henneberg, *Angew. Chem.* **85** (1973) 1052
- 15) loc. cit. 3), S. 175
- 16) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, "*Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*", University Science Books, Mill Valley (1987), S. 585-586
- 17) M.P. McDaniel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** (1988) 1559
- 18) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H.-J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E.W. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, *Angew. Chem.* **75** (1963) 10
- 19) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **78** (1966) 157
- 20) W. Oberkirch, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen 1963
- 21) D.G.H. Ballard, E. Jones, T. Medinger, A.J.P. Pioli, *Makromol. Chem.* **148** (1971) 175

- 22) M. Tsutsui, T. Koyano, *J. Polym. Sci., Part A*, **5** (1967) 683
- 23) H.J. Klocke, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum 1984
- 24) K. Angermund, A. Döhring, P.W. Jolly, C. Krüger, C.C. Romão, *Organometallics* **5** (1986) 1268
- 25) J. Nieman, J.W. Pattiasina, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) 157
- 26) P.W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Band 2, Organic Synthesis, Academic Press, New York (1975)
- 27) H.-J. Kablitz, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum 1971
- 28) H.-J. Kablitz, G. Wilke, *J. Organomet.Chem.* **51** (1973) 241
- 29) R. Kallweit, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum 1974
- 30) R. Benn, S. Holle, P.W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatchenko, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **279** (1985) 63
- 31) K.P. Schick, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum 1982
- 32) E.O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **99** (1966) 2213

- 33) B. Henc, P.W. Jolly, R. Salz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott,
K. Seevogel, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet.Chem.* **191** (1980) 449
- 34) D.J. Marais, N. Sheppard, B.P. Stoicheff, *Tetrahedron* **17** (1962) 163
- 35) G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.P. Chiang, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3311
- 36) G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Benn,
G. Schroth, *Angew. Chem.* **96** (1984) 445
- 37) S.S. Wreford, J.F. Whitney, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3918
- 38) V. Wiskamp, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1981
- 39) R.L. Harlow, P.J. Krusic, R.J. McKinney, S.S. Wreford,
Organometallics **1** (1982) 1506
- 40) J.M. McCall, J.R. Morton, Y. Le Page, K.F. Preston,
Organometallics **3** (1984) 1299
- 41) C. Krüger, Y. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **33** (1971) 59
- 42) E.O. Fischer, J. Müller, *Z. Naturforsch. Teil B*, **17** (1962) 776
- 43) A. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.J. Kraus, C. Krüger,
J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 5479

- 44) G. Fochi, *Organometallics* **7** (1988) 2255
- 45) S.D. Ittel, F.A. Van-Catledge, J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3874
- 46) P.S. Skell, M.J. McGlinchey, *Angew. Chem.* **87** (1975) 215
- 47) N.D. Zelinsky, G.S. Pawlow, *Chem. Ber.* **66** (1933) 1420
- 48) H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1133
- 49) T. Joswig, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1984
- 50) C.B. Hanson, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1581
- 51) J.E. Lyson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1969) 564
- 52) R.H. Crabtree, C.P. Parnell, *Organometallics* **4** (1985) 519
- 53) K. Moseley, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A* (1970) 2884
- 54) M. Green, T.A. Kuc, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 832
- 55) E.L. Muetterties, F.J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4063
- 56) S. Datta, S.S. Wreford, R.P. Beatty, T.J. McNeese,
J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 1053

- 57) J.R. Blackborow, R.H. Grubbs, A. Miyashita, A. Scrivanti,
E.A. Körner von Gustorf, *J. Organomet. Chem.* **122** (1976) C6
- 58) J.M. O'Connor, C.P. Casey, *Chem. Rev.* **87** (1987) 307
- 59) P.W. Jolly, A. Döhring, unveröffentlichte Ergebnisse
- 60) M.P. Castellani, S.J. Geib, A.L. Rheingold, W.C. Trogler,
Organometallics **6** (1987) 1703
- 61) H. Bönemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 264
- 62) G. Wilke, Proceedings of the 5th IUPAC Symposium on Organic
Syntheses; Freiburg 1984; S.1 (1985);
G. Wilke, persönl. Mitteilung
- 63) M.E. Rerek, L.N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 1208
- 64) J.S. Merola, R.T. Kacmarik, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 329
- 66) R.M. Kowaleski, A.L. Rheingold, W.C. Trogler, F. Basolo,
J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 2460
- 66) F.A. Cotton, R.A. Walton, "Multiple Bonds Between Metal Atoms",
Wiley-Interscience New York (1982)

- 67) T. Aoki, A. Furusaki, Y. Tomiie, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **42** (1969) 545
- 68) J. Müller, W. Holzinger, W. Kalbfus, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 213
- 69) E. Keulen, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **5** (1966) 490
- 70) F.A. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen,
R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1987) S1
- 71) J. Müller, P. Göser, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) 163
- 72) J. Müller, H. Menig, *J. Organomet. Chem.* **96** (1975) 83
- 73) P.W. Jolly, A. Döhring, unveröffentlichte Ergebnisse
- 74) R. Lukeš, I. Ernest, *Chem. Listy* **46** (1952) 361;
Chem. Abstr. **47** (1953) 6922c
- 75) K. Nützel: "Methoden zur Herstellung und Umwandlung magnesiumorganischer Verbindungen". In: E. Müller (Hrsg.) *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. XIII/2a, 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1973, S.75
- 76) R. Riemschneider, R. Nehring, *Monatshefte f. Chem.* **90** (1959) 568
- 77) J.E. Bercaw, R.S. Threlkel, *J. Organomet. Chem.* **136** (1977) 1

- 78) K. Hafner (Studiengesellschaft Kohle mbH) U.S. Pat. 2953607 (1960);
Chem. Abstr. **55** (1961) 7320e
- 79) D. Henneberg, B. Weimann, E. Ziegler, *Chromatographia* **7** (1974) 483
- 80) C. Krüger, *Angew. Chem.* **84** (1972) 127
- 81) K.H. Klaus, R. Gerhard, C. Krüger, Martinsrieder Symposium über apparative
Entwicklungen in der Röntgen- und Neutronen-Strukturanalyse, 1981
- 82) G. Schomburg, R. Dielmann, H. Husmann, *J. Chromat.* **122** (1976) 55
- 83) G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke, *Chromatographia* **10** (1977) 580

Lebenslauf

Name	Klaus Uwe Schönfelder	
Geburtsdatum	22.05.1959	
Geburtsort	Beelen / Kreis Warendorf	
Eltern	Rosemarie und Josef Schönfelder	
Familienstand	ledig	
Schulbildung	1966-1970	Grundschule in Beelen
	1970-1978	Gymnasium Laurentianum in Warendorf Abitur-Abschluß
Wehrdienst	1978-1979	in Albersdorf und Rendsburg
Studium	WS 1979	Beginn des Chemiestudiums an der Westfälischen-Wilhelms-Universität in Münster
	Feb. 1982	Diplom-Vorprüfung
	Dez. 1984	Diplom-Hauptprüfung
	Feb. 1985	Anfertigung der Diplom-Arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Aumann (Organisch-Chemisches Institut in Münster) über Metall-Carben-Komplexe
	Jan. 1986	Beginn der Doktor-Arbeit am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr
	SS 1986	Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum

